

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Raymond GINDT
Maitre-Assistant

PREMIÈRE THÈSE

Etude de la germination transitoire en milieu condensé
(Application aux solutions aqueuses sursaturées
des halogénures alcalins)

DEUXIÈME THÈSE

Techniques expérimentales de la diffraction des électrons lents

Soutenues le 15 janvier 1965 devant la Commission d'examen

MM. AUBRY

BOLFA
LE GOFF
KERN
CURIEN

Président

} Examineurs

Invité

THÈSES
DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
NATURALIS
Digitized by the Internet Archive
in 2026

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Raymond GINDT

Maitre-Assistant



PREMIÈRE THÈSE

Etude de la germination transitoire en milieu condensé
(Application aux solutions aqueuses sursaturées
des halogénures alcalins)

DEUXIÈME THÈSE

Techniques expérimentales de la diffraction des électrons lents

Soutenues le 15 janvier 1965 devant la Commission d'examen

MM. AUBRY

Président

BOLFA

LE GOFF

KERN

CURIEN

}

Examineurs

Invité

UNIVERSITÉ DE NANCY - FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. AUBRY.

Assesseur

M. GAY.

Doyens honoraires

MM. CORNUBERT, DELSARTE, URION, ROUBAULT.

Professeurs honoraires

MM. CROZE, RAYBAUD, LAFFITTE, LERAY, JOLY, LAPORTE, EICHORN,
 CAPELLE, GODEMENT, DUBREIL, L. SCHWARTZ, DIEUDONNE,
 de MALLEMANN, LONGCHAMON, LETORT, DODE,
 GAUTHIER, GOUDET, OLMER, CORNUBERT,
 CHAPPELLE, GUERIN, CHEVALLIER, WAHL.

Maîtres de conférences honoraires

MM. LIENHART, PIERRET

Professeurs

MM. URION	Chimie biologique	HEROLD	Chimie industrielle
DELSARTE	Analyse supérieure	SCHWARTZ	Exploit. minière
ROUBAULT	Géologie	GAYET	Physiologie
VEILLET	Biologie animale	MANGENOT	Phytopathologie
ECHEVIN	Botanique	MALAPRADE	Chimie
BARRIOL	Chimie théorique	HADNI	Physique
BIZETTE	Physique	BONVALET	Mécanique physique
GUILLIEN	Electronique	KERN	Minéralogie
GIBERT	Chimie physique	BASTICK	Chimie
LEGRAS	Mécanique rationnelle	DUCHAUFOR	Pédologie
BOLFA	Minéralogie	NEEL	Chimie ind. orga.
NICLAUSE	Chimie	GARNIER	Agronomie
FAIVRE	Physique appliquée	WEPPE	Minéralogie appli.
AUBRY	Chimie minérale	BERNARD	Géologie appliquée
DUVAL	Chimie	CHAMPIER	Physique
COPPENS	Radiogéologie	REGNIER	Physico-Chimie
FRUHLING	Physique	GAY	Chimie biologique
SUHNER	Physique expériment.	WERNER	Botanique
HILLY	Géologie	CONDE	Zoologie
LE GOFF	Génie chimique	STEPHAN	Zoologie
CHAPON	Chimie biologique	EYMARD	Cal. Dif. et Int.
		LEVISALLES	Chimie organique

Maîtres de conférences et professeurs sans chaire

MM. GOSSE	Mécanique physique	MM. AUROUZE	Géologie
ROCCI	Géologie	MARI	Chimie I. S. I. N.
VUILLAUME	Psychophysiologie	LAFON	Physique I. S. I. N.
Mme BASTICK	Chimie MPC Epinal	FELDEN	Phys. Théor. et Nucl.
MM. GUDEFIN	Physique	FLECHON	Physique MPC
HORN	Physique	VIGNES	Physique (Mines)
FRENTZ	Biologie animale	Mlle HUET	Math. (S. P. C. N.)
Mme HERVE	Math. (propédeutique)	MM. BLAZY	Minéralogie appli. ENSG
		JANOT	Physique MPC Epinal

Secrétaire principal

C. CARON.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR R. KERN

Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy

En témoignage de respectueuse reconnaissance
pour l'aide qu'il m'apporta en 1957

A ma femme

A mes enfants : Antoine, Sophie, Agnès

A la mémoire de mon père

A ma mère

AVANT-PROPOS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie de la Faculté des Sciences de NANCY, sous la direction de M. le Professeur Kern.

M. le Professeur Kern est plus jeune que moi. Aussi, c'est d'une façon particulièrement réfléchie que je veux lui exprimer ma profonde gratitude : seule sa constante attention m'a permis de conduire mon travail à bien.

Devant l'extension qu'en sept ans il a donnée à son Laboratoire, je n'ai pas l'intention de dresser la liste, qui serait longue, de tous ceux qui m'ont apporté leur aide. Je crois qu'ils m'approuveront de dire simplement que, malgré cette extension, notre Laboratoire a su préserver un esprit de cohésion et de camaraderie qui permet une fructueuse ambiance de travail. Pour ce seul fait, il m'est agréable de les associer tous dans une même pensée reconnaissante.

LISTE ET DÉFINITION DES SYMBOLES UTILISÉS DANS LES DIFFÉRENTS CHAPITRES

n	nombre de particules constituant un germe
v	volume d'une particule
n^*	nombre de particules constituant un germe critique
$\Delta G(n)$	variation d'enthalpie libre nécessaire à la formation d'un germe
$\Delta G(n^*)$	enthalpie (énergie) libre d'activation de germination tridimensionnelle
ΔG_{II}^*	enthalpie (énergie) libre d'activation de germination bidimensionnelle
$J(n;t)$	ou plus simplement $J(t)$, fréquence de germination des germes critiques par unité de volume en régime transitoire
J_{β_0}	fréquence de germination des germes critiques par unité de volume en régime stationnaire, pour un dépassement β_0 .
U	énergie interne d'un système
P, V, T	variables d'état, pression, volume, température
S	entropie
W	travail
μ	potentiel chimique
G	enthalpie libre
$s(n)$	surface d'un germe
$s(n^*)$	surface d'un germe critique
σ	enthalpie (énergie) libre de surface exprimée en ergs par molécule
σ'	enthalpie (énergie) libre spécifique de surface exprimée en ergs cm^{-2}
σ_i	enthalpie (énergie) libre spécifique des faces i d'un cristal
R	constante des gaz : $8,31 \cdot 10^7$ ergs $\text{deg}^{-1} \text{mole}^{-1}$
k	constante de Boltzmann : $1,38 \cdot 10^{-16}$ erg deg^{-1}
h	constante de Planck : $6,63 \cdot 10^{-27}$ erg sec
γ	coefficient d'activité d'une solution
a	activité d'une solution
x	fraction molaire du soluté
c	concentration du soluté en gr. cm^{-3}
	Pour ces quatre grandeurs, l'indice "o" indique l'état initial (sur-saturation) ; l'indice "s" l'état final (saturation)
β	dépassement $\beta(t) = a(t)/a_s \simeq c(t)/c_s$ dépassement actuel $\beta_0 = a_0/a_s \simeq c_0/c_s$ dépassement initial
$N(n)$	population stationnaire des germes n
$N(n^*)$	population stationnaire des germes critiques
N_1	nombre de particules monomères isolées par unité de volume en régime stationnaire

N	nombre total de complexes, germes critiques et sous germes par unité de volume en régime stationnaire
N_A	nombre total de particules monomères isolées et combinées, par unité de volume en régime stationnaire
F	facteur de Frenkel
$f(n, t)$	population des germes n en régime transitoire
$f(n^*, t)$	population des germes critiques en régime transitoire
$J(n, t)$	fréquence de germination des germes n par unité de volume en régime transitoire
α_n	nombre de particules évaporées du germe n par unité de temps et de surface
ν	fréquence de transfert des particules monomères à l'interface des germes critiques par unité de surface
$D(n^*) = D^* = s(n^*)\nu$	coefficient de diffusivité (d'après Frenkel)
τ_{β_0}	temps de relaxation relatif à un dépassement β_0
t_{L^*}	temps de latence
N^*	nombre total de germes critiques formés pendant la durée de la germination
V	volume total où s'effectue la cristallisation
ΔV	volume élémentaire où se développe un germe critique
$m(t)$	loi de croissance d'un germe critique
$M(t)$	loi de croissance de N^* germes critiques
$\delta(t)$	fonction de Dirac
D	coefficient de diffusion volumique
Φ	flux de matière à travers une surface sphérique entourant un cristal en croissance
ρ'	enthalpie (énergie) libre spécifique de lisière en ergs cm^{-1}
ρ	enthalpie (énergie) libre de lisière en ergs molécule^{-1}
ΔU^*	énergie d'activation de diffusion
L	coefficient de Lothe-Pound
φ	énergie de liaison entre premiers voisins
ΔH_v^*	enthalpie de vaporisation
ΔH_d	enthalpie de dissolution

I. HISTORIQUE DE LA GERMINATION

I.1 - ACQUISITIONS QUALITATIVES [1]

Les conditions de température qui accompagnent le changement de phase eau $\longrightarrow$ glace, ont sans aucun doute frappé l'esprit de l'homme depuis qu'il existe. Cependant les premières observations scientifiques sur la germination de la glace ne datent que de Fahrenheit en 1724 ; encore ce dernier n'observa-t-il qu'un phénomène apparemment non susceptible de reproductibilité : la forme du récipient, l'agitation de l'eau, l'air même en contact avec elle, semblaient avoir une influence capricieuse. Par la suite pendant près de 150 ans (1720-1870), les observations qualitatives s'accumulèrent : les auteurs s'efforçant d'imposer plutôt leurs idées, dont certaines devaient d'ailleurs se trouver pleinement justifiées, que les résultats de leurs expériences.

C'est ainsi que Lowitz (1785) dégagait la notion de sursaturation et reconnut l'importance de l'ensemencement. Gay-Lussac (1819) s'il se méprit sur le rôle de l'agitation mécanique, souligna le caractère commun de tous les processus de cristallisation. Vers 1850, des expériences plus précises (Löwel) mirent en lumière l'action des germes, même à l'état de traces dans l'air atmosphérique. En 1866, Lecocq de Boisbaudran montra sur la série des hydrates de sulfate de magnésium que des germes isomorphes pouvaient être efficaces, quoique leur efficacité soit toujours moindre, précisa Gernez (1870), que les germes propres.

En 1872, de Coppet fut le premier à essayer de relier la sursaturation et le temps que mettent les cristaux à apparaître (temps de latence), idée particulièrement fructueuse car nous verrons que le temps de latence est une des grandeurs mesurables de la germination.

I.2 - ACQUISITIONS QUANTITATIVES

C'est à cette époque, que les expériences et les idées devenant plus précises, on commença à étudier quantitativement les phénomènes de cristallisation. W. Ostwald (1897) essaya par des méthodes d'ensemencement de déterminer la dimension des germes. Mais ce furent surtout les travaux théoriques de J.W. Gibbs (1876-1878) qui, plaçant le problème sur des bases thermodynamiques solides, donnèrent l'essor à la thermodynamique des transitions de phase. J.W. Gibbs envisagea la germination comme un équilibre thermodynamique entre deux phases. Il introduisit ainsi deux quantités calculables : la variation "d'énergie libre" et la dimension des germes de la phase nouvelle.

D'après J.W. Gibbs [2], une gouttelette sphérique de rayon r n'est en équilibre mécanique dans sa vapeur à la pression p que s'il existe entre les deux phases un excédent de pression $p' - p$. L'égalité des travaux de surface et de volume, respectivement

$$ods = \sigma 8 \pi r dr$$

et

$$(p' - p)dv = (p' - p) \left(\frac{12}{3} \right) \pi r^2 dr$$

conduit à la relation

$$r^* = \frac{2\sigma}{(p' - p)} \quad (I.1)$$

ou σ est l'énergie spécifique de surface.

Ce rayon r^* est une valeur critique de part et d'autre de laquelle il ne saurait y avoir de phase condensée stable. Ainsi est née l'importante notion de germe critique à partir de laquelle se développèrent les travaux ultérieurs.

M. Volmer [3] a calculé le travail nécessaire à la formation d'un tel germe constitué par n^* particules et lui a donné la signification d'une énergie d'activation :

$$\Delta G(n^*)$$

Cette grandeur cinétique est évaluée par Volmer à l'aide de considérations thermodynamiques. Par contre, un traitement entièrement cinétique a été fait par R. Becker, W. Döring [4]. Considérant qu'entre la phase amorphe et le germe critique il existe $n^* - 2$ sous germes instables, ils ont calculé $\Delta G(n^*)$ en tenant compte de toutes les étapes intermédiaires de la condensation. Leurs résultats ne sont pas différents de ceux de Volmer fondée sur des considérations plus simples. La théorie de Volmer, Becker, Döring (théorie V.B.D.) aboutit à la fréquence de germination en régime stationnaire :

$$J_{\beta_0}$$

nombre de germes critiques formés par unité de temps et de volume.

Malgré les difficultés de réalisation d'expériences en état stationnaire, un certain nombre de vérifications expérimentales ont été faites qui se sont avérées en bon accord avec cette théorie : citons les travaux de H. Flood [5] sur la condensation de vapeurs dans une chambre de Wilson, ceux de D. Turnbull et de ses collaborateurs [6]-[8] sur la cristallisation des métaux à partir d'un bain fondu. De nombreuses études de la germination et croissance en solution sont à signaler. On trouvera les références dans Van Hook [9] en y ajoutant celles plus récentes [10]-[12].

Il est évident que le régime stationnaire est précédé d'un régime transitoire dont J. Frenkel [13], suivi de J.B. Zeldovich [14] ont donné la théorie (théorie F.Z.).

A leur suite, d'autres auteurs [15]-[19] ont développé leurs idées et donné une expression de la fréquence de germination en régime transitoire.

$$J(t)$$

Dans les germinations en phase vapeur, J_{β_0} et $J(t)$ ne diffèrent que durant les premières fractions de seconde et la théorie V.B.D. n'est pas à distinguer de la théorie F.Z. Par contre D. Turnbull [20] a montré l'importance du régime transitoire dans les germinations à partir d'un bain fondu.

Cependant les travaux expérimentaux sur ce régime de germination sont rares ; aussi nous avons voulu étudier un cas où, selon nous, il doit avoir une existence particulièrement importante, celui de la germination en solution. Avant d'exposer notre façon d'opérer, nous commencerons par rappeler dans le chapitre suivant les fondements thermodynamiques de la germination tridimensionnelle.

II. THÉORIE DE LA GERMINATION TRIDIMENTIONNELLE

II.1 - FREQUENCE DE GERMINATION TRANSITOIRE $J(n^*, t)$

II.1.1 - THERMODYNAMIQUE DES GERMES

La formation d'une phase nouvelle s'accompagne d'un changement d'énergie interne

$$dU = T dS - P dV + dW + \mu dn \quad (II.1)$$

En introduisant dU dans l'expression différentielle dG de l'enthalpie libre définie par :

$$G = U - TS + PV, \quad (II.2)$$

nous obtenons

$$dG = -S dT + V dP + dW + \mu dn \quad (II.3)$$

A température et pression constantes, il reste :

$$dG = dW + \mu dn \quad (II.3')$$

Evaluons dW et μdn

1/ dW est le travail dû à la variation de surface ds entre les deux phases ; avec σ_i , énergie libre spécifique des faces i du cristal :

$$dW = \sum \sigma_i ds_i$$

Exprimons s_i en fonction du nombre de molécules n du germe à l'aide des coefficients géométriques C_i :

$$\sum s_i = n^{2/3} \sum C_i \quad (II.4)$$

d'où

$$ds_i = d(n^{2/3} \sum C_i) \quad \text{et}$$

$$dW = d(n^{2/3} \sum C_i \sigma_i) \quad (II.5)$$

2/ μ est la variation du potentiel chimique d'une particule passant de la solution sursaturée (activité a_0) dans le cristal (activité a_s)

$$\mu = - kT \operatorname{Ln} \frac{a_o}{a_s} = - kT \operatorname{Ln} \beta_o \quad (\text{II.6})$$

$a_o/a_s = \beta_o$ est appelé "dépassement" de la phase de départ.

Finalement après intégration de (II.3'), il vient :

$$\Delta G(n) = - nkT \operatorname{Ln} \beta + n^{2/3} \sum \sigma_i C_i \quad (\text{II.7})$$

En fonction de n , $\Delta G(n)$ a l'allure indiquée sur la figure 1. On voit qu'à une valeur déterminée n^* , correspond l'énergie maximum $\Delta G(n^*)$. Ces valeurs critiques n^* et $\Delta G(n^*)$ s'obtiennent en annulant la dérivée $\partial \Delta G(n) / \partial n$:

$$n^* = \left(\frac{8}{27} \right) \left(\frac{\sum \sigma_i C_i}{kT \operatorname{Ln} \beta} \right)^3 \quad (\text{II.8})$$

$$\Delta G(n^*) = \left(\frac{4}{27} \right) \frac{(\sum \sigma_i C_i)^3}{kT \operatorname{Ln}^2 \beta} \quad (\text{II.9})$$

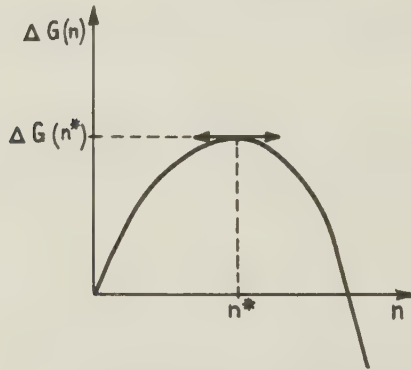


Figure 1 - Enthalpie libre de formation des germes en fonction de leur dimension.

Dans l'appendice I, on trouvera les expressions numériques de n^* et $\Delta G(n^*)$ pour des germes critiques sphériques et cubiques.

II.1.2. - LOI DE DISTRIBUTION DES GERMES

A partir de conditions initiales données, l'énergie $\Delta G(n)$ impose une répartition déterminée des complexes, germes critiques ou sous germes, qui s'écrit selon Frenkel [13] :

$$N(n) = F^n \exp - \frac{\Delta G(n)}{kT} \quad (\text{II.10})$$

F est une constante :

$$F^n = N \left(\frac{N_1}{N} \right)^n \quad (\text{II.11})$$

- N_1 , nombre de monomères présents dans le milieu de germination lorsque le régime stationnaire est établi

- N nombre total de complexes.

$$N = \sum_{n_0}^{n^*} N(n) \quad (II, 12)$$

où n_0 est la plus petite valeur de n pour laquelle la notion de germe garde un sens physique.

Pour les systèmes peu denses en complexes, F^n tend vers le nombre total de molécules monomères N_A , d'où la distribution de Boltzmann

$$N(n) = N_A \exp - \frac{\Delta G(n)}{kT} \quad (II, 13)$$

B.E. Sundquist et R.A. Oriani [21] ont montré l'importance que peut prendre le facteur de Frenkel F^n quand la phase nouvelle a une très faible énergie de surface et l'ont calculé lorsqu'en (II.6) le terme en σ peut être négligé devant $nkT \ln \beta$. Dans l'appendice II nous indiquons un procédé général de calcul de F^n .

II. 1.3 - EQUATION DIFFERENTIELLE DE LA GERMINATION TRIDIMENSIONNELLE

Supposons en premier lieu que la germination s'effectue suivant un régime stationnaire ; chaque classe de la population des germes a alors une valeur constante avec le temps et l'on écrit :

$$N(n) s(n) \alpha(n) = N(n-1) s(n-1) \nu \quad (II, 14)$$

pour exprimer que dans une classe, il entre dans un germe par condensation autant de particules qu'il en sort par évaporation.

En régime transitoire cet équilibre n'est pas réalisé.

La différence

$$J(n, t) = f(n-1) s(n-1) \nu - f(n) s(n) \alpha(n) \quad (II, 15)$$

donne l'excès du nombre de germes passant par condensation de la classe $(n-1)$ à la classe n , sur le nombre de germes passant par évaporation de la classe n à la classe $(n-1)$. $s(n-1) \nu$ et $s(n) \alpha(n)$ étant des fréquences, $J(n, t)$ s'exprime en unités de temps. La vitesse de changement du nombre de germes d'une classe est évidemment donnée par $\partial f(n)/\partial t$. Pour la classe n elle est égale au nombre de germes n qui apparaissent par unité de temps, $J(n, t)$, diminué du nombre de germes qui par unité de temps passent de la classe n à la classe $(n+1)$, $J(n+1, t)$ d'où

$$\frac{\partial f(n)}{\partial t} = J(n, t) - J(n+1, t) \quad (II, 16)$$

En combinant (II.14) et (II.15) on obtient :

$$J(n, t) = N(n-1) s(n-1) \nu \left[\frac{f(n-1)}{N(n-1)} - \frac{f(n)}{N(n)} \right] \quad (II, 17)$$

Nous négligerons les valeurs de n égales à quelques unités et admettrons que pour les valeurs supérieures, les quantités J , N , f , s , ν ne varient que

lentement lorsque n change d'une unité. On peut alors les traiter comme des fonctions continues de n .

Posons

$$s(n-1)v = D(n) \quad (\text{II.18})$$

(II.17) devient :

$$J(n,t) = - D(n) N(n) \frac{\partial}{\partial n} \left[\frac{f(n)}{N(n)} \right] \quad (\text{II.19})$$

soit en effectuant la différentiation :

$$J(n,t) = - D(n) \frac{\partial}{\partial n} f(n) + D(n) f(n) \frac{\partial}{\partial n} \text{Log } N(n) \quad (\text{II.20})$$

En remplaçant $N(n)$ par sa valeur (II.10) et en substituant dans (II.16), nous obtenons finalement :

$$\boxed{\frac{\partial f(n)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial n} \left[D(n) \frac{\partial f(n)}{\partial n} \right] + \frac{1}{kT} \frac{\partial}{\partial n} \left[D(n) f(n) \frac{\partial}{\partial n} \Delta G(n) \right] - \frac{\partial}{\partial n} \left[D(n) f(n) \text{Log } \frac{N_1}{N} \right]} \quad (\text{II.21})$$

Cette équation donne l'évolution temporelle complète du système. Elle diffère de celle établie par Frenkel et Zeldovich par le dernier terme qui s'annule lorsque $N_1 = N$ c'est-à-dire lorsque la distribution des germes est donnée par l'expression classique de Boltzmann (II.13).

II.1.4 - RESOLUTION DE L'EQUATION DIFFERENTIELLE DE LA GERMI- NATION TRIDIMENSIONNELLE

La solution de l'équation (II.21) a été obtenue par des voies diverses :

- Moyennant certaines hypothèses, quelques auteurs [14-16] l'ont écrite sous la forme :

$$\frac{\partial f(n)}{\partial t} = D^* \frac{\partial^2 f(n)}{\partial n^2} \quad (\text{II.22})$$

relation analogue à la loi de diffusion dans un milieu unidimensionnel, dont on connaît les solutions si les conditions aux limites sont fixées [22] [23]. Cette façon d'opérer revient à négliger les deux derniers termes de (II.21) ce qui est justifié puisque d'après le paragraphe II.1.1. $(\partial \Delta G(n)/\partial n)_{n=n^*} = 0$, et que pour $n \simeq n^*$, $D(n)$ peut être considéré comme constant et égal à D^* .

- Wakeshima [17] par contre, avec certaines simplifications, intègre directement la relation générale (II.19). Ses simplifications impliquent sur $N(n)$, la seule hypothèse que $F^n = F^{n^*}$ pour $n \simeq n^*$, hypothèse légitime si la valeur de n^* est élevée. Sa dérivation est donnée dans l'appendice III, avec les modifications qui y sont apportées par suite de la présence dans $N(n)$ du facteur de Frenkel F^n .

Toutes ces résolutions aboutissent à :

$$J(t) = J_{\beta_0} \exp \left(\frac{-\tau}{t} \right) \quad (\text{II. 23})$$

où $J(t)$ et J_{β_0} sont respectivement les fréquences de germinations transitoire et stationnaire et τ un temps de relaxation donné par

$$\tau = \frac{kT}{4D^* \lambda} \quad (\text{II. 24})$$

avec :

$$\lambda = - \left[\frac{\partial^2 \Delta G(n)}{\partial n^2} \right]_{n=n^*} \quad (\text{II. 24'})$$

Sa valeur est calculée en appendice I pour des germes sphériques et cubiques

II.2 - FREQUENCE DE GERMINATION STATIONNAIRE J_{β_0}

Pour exprimer la fréquence de germination stationnaire, sans reprendre les raisonnements de la théorie V.B.D., nous remarquerons que la fréquence de germination J_{β_0} est égale au produit du nombre de germes critiques $N(n^*)$ par le nombre de collisions des particules individuelles avec ces germes critiques ; ce nombre est la fréquence de transfert ν .

$$J_{\beta_0} = n^* \nu N(n^*) \quad ** \quad (\text{II. 25})$$

La fréquence de transfert ν dépend du milieu (voir ch. VIII), mais pour des conditions déterminées l'expression $n^* \nu F n^*$ est pratiquement constante et l'on peut écrire

$$J_{\beta_0} = K \exp - \frac{\Delta G(n^*)}{kT} \quad (\text{II. 26})$$

et d'après l'appendice I

$$J_{\beta_0} = K \exp - \frac{A\sigma^3}{Ln^2\beta_0} \quad (\text{II. 26'})$$

où A est une constante qui ne dépend que de constantes universelles et de la substance.

Cette relation (II. 26') est due à Volmer qui est le premier à l'avoir vérifiée expérimentalement en étudiant la cinétique de condensation des vapeurs sursaturées.

 (**) D'après Lothe et Pound ("Progress in Materials Science" vol. 11 p. 20 Oxford 1963) il faudrait introduire dans J_{β_0} un coefficient L , d'origine quantique, évalué à 10^{11} . Nous verrons à la fin du chapitre VII les incidences de ce coefficient.

II.3 - VERIFICATION DE LA THEORIE DE LA GERMINATION STATIONNAIRE [24]

La détente adiabatique, à la température T_0 , d'une vapeur saturante, provoque un abaissement ΔT_0 de la température, d'où un dépassement β_0 . L'observation du phénomène conduit à noter pour chaque expérience faite à un dépassement différent, le temps après lequel apparaissent les premières gouttelettes. Ce temps est appelé temps de latence t_l (time lag, Wartezeit). On conçoit que l'apparition et la croissance des premières gouttelettes sont cause d'une diminution de la sursaturation si le système est fermé. Il en résulte que la fréquence de germination $J(t)$, qui est très sensible à β , tombe rapidement à zéro comme le montre la figure 2 sur laquelle figurent les fonctions $J(t)$ et $\beta(t)$. La chute de $J(t)$ se produit à un instant voisin du temps

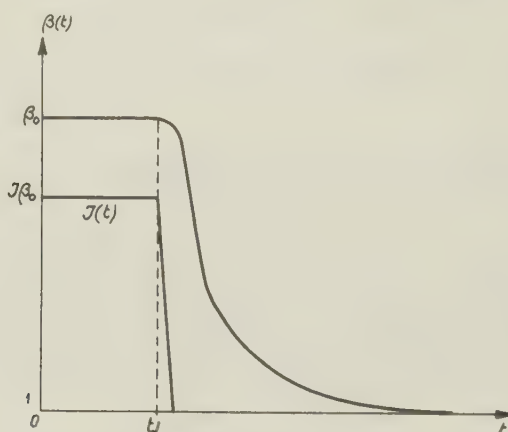


Figure 2 - Variation du dépassement β et de la fréquence de germination J en fonction du temps dans un milieu fermé.

de latence t_l . Si l'on suppose avec Volmer que la valeur stationnaire J_{β_0} est établie au moins aussi rapidement que le dépassement β_0 , on peut écrire que le nombre de germes critiques N^* est selon la figure 2

$$N^* = \int_0^{\infty} J \, dt \simeq \int_0^{t_l} J_{\beta_0} \, dt = J_{\beta_0} t_l \quad (\text{II.27})$$

En remplaçant J_{β_0} par (II.26') on obtient

$$N^* = J_{\beta_0} t_l = \left[K \exp - \frac{A \sigma^3}{\text{Ln}^2 \beta_0} \right] t_l \quad (\text{II.28})$$

Volmer a alors cherché la sursaturation β'_0 telle qu'il n'apparaisse au total que quelques germes ($N^* \simeq 1$) au bout d'un temps d'une seconde ($t_l \simeq 1$). Dans ces conditions $J_{\beta_0} t_l \simeq 1$ et (II.28) peut s'écrire

$$\text{Ln } K - \frac{A \sigma^3}{\text{Ln}^2 \beta'_0} = 0 \quad (\text{II.28}')$$

K , A , σ étant connus ou évalués pour plusieurs substances, la vérification proprement dite de Volmer consiste à montrer que les valeurs expérimentales

de β'_0 sont en accord avec les valeurs calculées par (II,28'). Le tableau (II.1) montre qu'exception faite du méthanol, il en est bien ainsi.

Le tableau (II.1) résume ses résultats

TABLEAU II.1

	T°K	$\beta'_{\text{o obs.}}$	$\beta'_{\text{o calc.}}$
Eau	275	4, 21	4, 16
	261	5, 03	4, 96
Méthanol	270	3	1, 8
Ethanol	273	2, 34	2, 28
Propanol	270	3, 05	3, 22
Isopropanol	265	2, 80	2, 89
Butanol	270	4, 60	4, 53
Acétate d'éthyle	242	8, 6 à 12, 3	10, 37

Cette manière de procéder n'est valable que dans la mesure où l'hypothèse (II, 27) est légitime c'est-à-dire si la valeur stationnaire de la germination est établie au moins aussi rapidement que le dépassement β_0 . Volmer considéra que c'était le cas, vu les conditions expérimentales qu'il avait fixées, pour les transitions vapeur - liquide. Dans la suite la théorie F.Z. du régime transitoire appliquée à la condensation de la vapeur d'eau confirma son point de vue. [15] [16] [18]

II.4 - EXTENSION DU PROCEDE DE VOLMER A L'ETUDE DE LA GERMINATION EN SOLUTION

A la suite de Volmer, un certain nombre d'auteurs ont généralisé le procédé décrit ci-dessus. En effet d'après (II,28) et la condition $J_{\beta_0} t_l = 1$, un graphique $\text{Ln}^{-2}\beta_0$, $\text{Ln} t_l$ donne une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine sont égales respectivement à $A\sigma^3$ et $\text{Ln} K$. On conçoit l'intérêt de cette méthode qui à partir des couples (β_0, t_l) déterminés expérimentalement aboutit aux grandeurs σ et K , peu accessibles par ailleurs.

Nous ne mentionnerons que les travaux qui ont trait à la germination en solution. Les graphiques $\text{Ln}^{-2}\beta_0$, $\text{Ln} t_l$ conduisent effectivement à des droites dont les auteurs ont déduit σ [10] [12] [25] [28]. Sans procéder à une analyse plus approfondie de la méthode, on remarque que leurs résultats sont concordants. Ceux [29] [30] qui ont déterminé le facteur préexponentiel K ont trouvé des valeurs très faibles 10^3 alors que la théorie de Volmer prévoyait 10^{30} .

Ce désaccord doit pouvoir s'expliquer si l'on considère d'une part que dans une germination en solution le régime stationnaire ne s'établit que lentement suivant (II,21) et d'autre part que la faible valeur de l'énergie de

surface σ oblige à adopter pour la distribution des germes la loi de Frenkel et non la loi habituelle de Boltzmann. Nous avons été ainsi conduits à étudier l'importance de deux termes en général négligés : le facteur de Frenkel F et le temps de relaxation τ . Nous avons déjà défini le premier, en II.1.2. Quand au temps de relaxation il conditionne la forme de la fonction $J(t)$; il nous a fallu pour le préciser dériver expérimentalement les courbes de germination correspondant à plusieurs dépassements β_0 .

Dans les chapitres suivants nous indiquons notre façon d'opérer : en premier lieu (chapitre III) nous montrons que l'on peut dériver $J(t)$ à partir de deux fonctions $M(t)$ et $m(t)$ que nous déterminerons expérimentalement dans les chapitres IV et V. Le chapitre VI donne nos résultats sur $J(t)$ pour KCl en solution aqueuse et dans le chapitre VII nous appliquons ces résultats à une analyse détaillée de la théorie de la germination.

III. FORMULATION DE $J(t)$ A PARTIR DE GRANDEURS EXPÉRIMENTALES

III.1 -

Une formulation simple peut être établie entre $J(t)$ et deux fonctions expérimentales ou semi-expérimentales, si l'on fait l'hypothèse que la croissance cristalline est la conséquence de deux phénomènes : la germination et la croissance des germes critiques [31].

Dans un volume V de solution sursaturée peuvent apparaître N^* germes critiques. Soit $p(\theta)$ $d\theta$ leur probabilité d'apparition dans l'intervalle $d\theta$ à l'instant θ . Par définition la fréquence de germination $J(\theta)$ exprimée en nombre de germes critiques formés par unités de temps et de volume est :

$$J(\theta) = \left(\frac{N^*}{V} \right) p(\theta) \quad (\text{III.1})$$

Au temps $t = 0$, plaçons un germe critique dans le volume $\Delta V = V/N^*$. Il croît suivant la loi $m(t)$ avec $m(0) = 0$, masse du germe critique négligeable, $m(t) > 0$ pour $t > 0$ et $m(\infty) = m_\infty$ à la saturation.

Le volume V , divisé en N^* volumes ΔV , contient en fin de compte N^* cristaux. On suppose que dans chaque volume élémentaire la loi de croissance reste la même. Ainsi, né à l'instant θ , un germe critique possède une masse $m(t - \theta)$ à l'instant $t > \theta$. Si à l'instant θ et dans l'intervalle $d\theta$, naissent $J(\theta) d\theta$ germes, au bout du temps $t > \theta$, leur masse aura varié de

$$J(\theta) m(t - \theta) d\theta \quad (\text{III.2})$$

Ces germes peuvent apparaître à tout moment θ ; la masse totale des cristaux au bout du temps t est :

$$M(t) = \int J(\theta) m(t - \theta) d\theta \quad (\text{III.3})^{(**)}$$

que l'on écrit souvent sous une forme abrégée :

$$M(t) = J(t) * m(t)$$

(**) La relation (III.3) est une opération mathématique appelée convolution ou produit de composition dont quelques propriétés sont données en appendice IV.

Remarquons que (III,3) n'est valable que si la loi de croissance est la même dans chaque cellule ΔV (ou à chaque instant θ). Il en est ainsi pour un bain fondu pur, par exemple.

En solution la loi de croissance dépend du paramètre θ et (III,3) s'écrit en toute rigueur :

$$M(t) = \int J(\theta) m_{\theta}(t - \theta) d\theta \quad (\text{III.4})$$

Plus compliquée, cette relation ne possède pas certaines propriétés remarquables de (III,3).

Connaissant $M(t)$ et $m(t)$ on peut déduire la valeur de $J(t)$ de (III,3) ou (III.4). En utilisant (III,3) pour des solutions, on commet une certaine erreur sur $J(t)$. Si la fonction de croissance peut être écrite

$$m_{\theta}(\theta) = \rho(\theta) m(t) \quad (\text{III.5})$$

La relation (III,4) devient :

$$M(t) = \int I(\theta) m(t - \theta) d\theta \quad (\text{III.6})$$

Elle a la même forme que (III,3) avec

$$I(\theta) = J(\theta) \rho(\theta) \quad (\text{III.7})$$

L'utilisation directe de (III,3) conduit donc non pas à $J(\theta)$, mais à une fonction qui est à diviser par $\rho(\theta)$.

On montre mathématiquement que cette correction est inutile, $\rho(\theta) = 1$, si $J(\theta)$ tend vers une fonction de Dirac, c'est-à-dire si la germination a lieu dans un intervalle de temps très restreint.

Nous utiliserons (III,3) pour dépouiller nos résultats et c'est à posteriori que nous constaterons que nous sommes dans son domaine d'application. Dans la suite pour faciliter les représentations graphiques, nous normaliserons $M(t)$, $m(t)$ et $J(t)$ de la façon suivante

$$\frac{M(t)}{M_{\infty}}, \frac{m(t)}{m_{\infty}} \quad \text{et} \quad \left(\frac{1}{N^*} \right) \int J(t) dt$$

tout en conservant les notations du début de ce chapitre.

III.2 - CRITIQUE DES HYPOTHESES IMPLIQUEES DANS LA RELATION (III.3)

Dans le raisonnement que nous venons de faire, nous avons supposé que les N^* volumes ΔV sont indépendants les uns des autres ou plus exactement que les fonctions $m(t)$ et $J(t)$ sont supposées indépendantes l'une de l'autre par rapport à la variable t . Voyons dans quel cas ceci peut être réalisé.

En ce qui concerne une éventuelle influence de la croissance $m(t)$ sur la germination $J(t)$, il est nécessaire de s'assurer :

- 1/ que les halos de diffusion des cristaux ne sont pas trop importants.
- 2/ qu'ils n'empiètent pas les uns sur les autres.

Ces points sont réalisés si le volume occupé par les cristaux est petit par rapport à celui de la solution. Les études interférométriques [32] [33] [34] montrent en effet qu'en milieu non agité les halos de diffusion s'étendent à une distance inférieure à une fraction de l'arête du cristal, fraction qui est de l'ordre de 1/100 lorsqu'il existe une forte agitation. Cette dernière assure de surcroît une répartition homogène des cristaux dans tout le milieu.

Une influence de la germination $J(t)$ sur la croissance $m(t)$ peut être envisagée par la fragmentation des cristaux due à l'agitation d'où un "effet de germes" des fragments formés. Mullin et Raven [35] [36] ont étudié cette influence en fonction de la vitesse d'agitation, de 200 à 1000 tours/Mn. Il semble que son effet varie aussi avec la nature du sel : avec $MgSO_4$ et $NaNO_3$ une plus grande vitesse d'agitation diminue la sursaturation critique (germination plus facile) tandis que pour $NH_4H_2PO_4$, elle l'augmente après l'avoir diminuée : la germination serait facilitée ou inhibée suivant que la taille des fragments formés est supérieure ou inférieure à celle des germes critiques. Etant donné la dimension de ces derniers, toute vérification expérimentale est exclue. Nous remarquerons cependant que l'action de l'agitation, soulignée par Mullin et Raven est non seulement curieuse, mais assez faible, tandis qu'elle est importante sur la diffusion volumique ce qui se traduit toujours par une augmentation de la vitesse de croissance.

III.3 - INTERET DE LA FORMULATION (III.3)

Un produit de composition peut être résolu par rapport à l'une des fonctions qui y figurent. Or nous avons déjà dit qu'une étude précise de la théorie de la germination doit comporter la détermination de $J(t)$. La relation (III.3) nous permet de résoudre ce problème et de déterminer $J(t)$ à condition que les fonctions $M(t)$ et $m(t)$ ou leurs dérivées soient elles-mêmes connues.

Le problème qui se pose maintenant est donc de déterminer $M(t)$ et $m(t)$. Nous allons voir dans les deux chapitres suivant que ces fonctions peuvent l'être expérimentalement et nous donnons, à ce sujet, quelques détails pratiques de notre façon d'opérer.

IV. DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE DE $M_{\beta_0}(t)$

(Cas du Chlorure de potassium en solution aqueuse)

IV.1 - PRINCIPE

D'après la formulation du chapitre précédent, $M_{\beta_0}(t)$ est la masse totale, au temps t , des cristaux qui sont nés et se sont développés dans le milieu de dépassement initial β_0 .

Pour déterminer cette fonction, nous avons repris une méthode décrite par Amsler [36] qui consiste essentiellement à mesurer la variation de résistance d'une cellule électrolytique pendant la précipitation de la solution sursaturée qui y est contenue. Certaines améliorations ont permis d'enregistrer la courbe complète $R = f(t)$ constituée (figure 3) par deux paliers horizontaux réunis par une courbe en S. La partie initiale $0 < t < t_f$ correspond à l'installation du dépassement β_0 dans la cellule. Comme nous avons pu vérifier (figure 4) que la résistance est directement proportionnelle à la concentration, cette courbe $R(t)$ représente également la variation C de la concentration de sa valeur initiale C_0 à sa valeur finale C_s , ou celle du dépassement $\beta(t)$ de β_0 à 1.

Les relations évidentes :

$$M(t) = V(C_0 - C) \quad (\text{IV.1})$$

$$M_w = V(C_0 - C_s) \quad (\text{IV.1}')$$

où V est le volume de la cellule donnent l'expression de la masse réduite qui figure dans (III.3) :

$$M_{\beta_0}(t) = \left[\frac{\beta_0 - \beta(t)}{(\beta_0 - 1)} \right] \quad (\text{IV.2})$$

que l'on peut donc déduire de la courbe $\beta(t)$.

IV.2 - RETOUR SUR LES DEFINITIONS DE $\beta(t)$ ET β_0 .

Par analogie avec la définition de β_0 (II.1.1), $\beta(t)$ se définit comme le rapport de l'activité instantanée $a(t)$ à l'activité à saturation a_s :

$$\beta(t) = \frac{a(t)}{a_s} \quad (\text{IV.3})$$

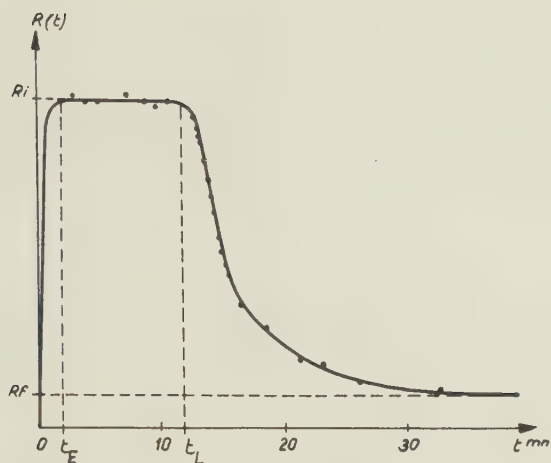


Figure 3 - Variation de la résistance d'une cellule électrolytique pendant la cristallisation - Solution KCl - eau $\Delta T = 7^{\circ}42$, R_i résistance initiale, R_f résistance finale au bout d'un temps très long.

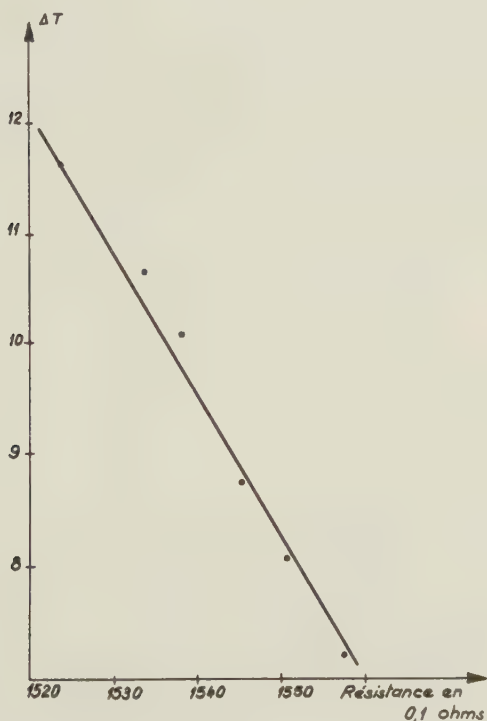


Figure 4 - Résistance d'une cellule électrolytique contenant une solution sursaturée de KCl en fonction de la sursaturation (exprimée en différence de température).

La valeur numérique de β_o est donnée par :

$$\beta_o = \frac{\gamma_o \cdot x_o}{\gamma_s \cdot x_s}$$

γ et x étant respectivement les coefficients d'activité et les fractions molaires. Même dans le domaine de fortes concentrations mais de faibles dépassements qui nous intéressent, $\gamma_o/\gamma_s = 1$ d'où :

$$\beta_o \simeq \frac{x_o}{x_s} = \frac{n_o/(n_o + n'_s)}{n_s/(n_s + n'_s)} \simeq \frac{n_o}{n_s} \simeq \frac{C_o}{C_s}$$

n et n' étant le nombre de molécules du soluté et du solvant. Le calcul montre qu'en prenant $\beta_o = C_o/C_s$ l'erreur est de 0,5 %. Aussi la courbe de solubilité de KCl en fonction de la température étant bien connue [37], nous prendrons dans la suite :

$$\beta_o = \frac{C_o}{C_s} \quad (\text{IV.4})$$

IV.3 - MONTAGE PRATIQUE. DETAIL D'APPAREILLAGE

Les cellules ont la forme de la cellule 5. Elles ont été fabriquées aussi semblables que possible pour éviter toute modification des mesures d'une cellule à l'autre. En fait, la reproductibilité a pu être assurée à ± 20 % en ce qui concerne les valeurs du temps de latence t_L . Les causes qui provoquent les essais aberrants ont été imputées à une germination hétérogène visible sur les parois ou l'agitateur. On note que dans ce cas la courbe $\beta(t)$ de la figure 3 ne présente pas de palier t_L .

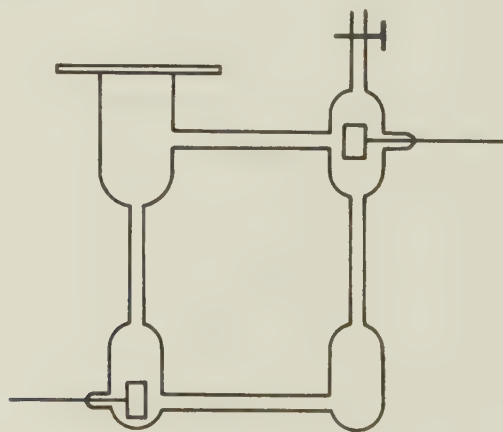


Figure 5 - Cellule électrolytique.

Les parties étranglées ont pour but d'augmenter la résistance de l'électrolyte. L'agitation tourbillonnaire est assurée par un petit moteur synchrone tournant à 600 tours par minute.

Un joint torique en caoutchouc sur la flasque de verre et un joint à mercure autour de la baguette de l'agitateur assurent l'étanchéité de la cellule. Les électrodes sont en platine platiné, soutenues par une tige de tungstène qui sort à travers la paroi de verre pyrex. Le pont est classique (figure 6) ; il est alimenté en courant alternatif du secteur, 50 Herz, pour éviter la polarisation des électrodes. Nous avons essayé d'utiliser un générateur à fréquence variable sans que les mesures en soient améliorées ; nous nous sommes par la suite contentés de prélever sur un potentiomètre une partie de la tension stabilisée du secteur. L'appareil de zéro est un oscilloscope cathodique précédé d'un préamplificateur.

Le dépassement β_0 est installé le plus rapidement possible par abaissement de la température d'une solution saturée à T_s ; la période d'installation de l'équilibre thermique t_c (figure 3) est suivie à l'aide de couples thermoélectriques convenablement disposés. Elle peut être réduite à moins de 30 secondes grâce à un jeu de trois cuves thermostatées par vertex à environ $\pm 0^{\circ}04$, à des températures $T = T_s$; $T < T_s$ et $T = T_0$.

Le chlorure de potassium utilisé a été purifié par recristallisation successives jusqu'à effet constant. Avant chaque essai la solution est dégerminée dans un bain thermique à une température supérieure à T_0 . La conductibilité d'un électrolyte varie fortement avec la température ; l'effet de température beaucoup plus important que l'effet de précipitation, risquerait de masquer complètement ce dernier. Pour le réduire au minimum, nous avons remplacé la résistance R_s du pont par une cellule B géométriquement semblable à la cellule d'essai A, mais remplie d'une solution légèrement sous saturée à la température T_s pour y éviter la précipitation. Les deux cellules (référence et essai) sont chauffées et refroidies simultanément ; l'effet de température est ainsi presque éliminé.

Nous avons de plus évalué le nombre total de germes critiques N^* qui se forment pour chaque dépassement, en mesurant au microscope la dimension des cristaux recueillis en fin de précipitation et en traçant la courbe de leur nombre en fonction de leurs dimensions. On obtient une courbe aiguë (figure 7) qui permet de déterminer une masse moyenne $\bar{m}$. D'où, si l'on admet que tout germe critique donne un cristal :

$$N^* = \frac{M_0}{\bar{m}}$$

IV.4 - RESULTATS

Les mesures de $\beta(t)$ sont faites pour différents dépassements initiaux β_0 . Ces courbes sont converties en celles de $M(t)$, masse totale des cristaux précipités à chaque instant, selon la relation (IV.2).

La figure 8 donne pour KCl , $T_s = 30^{\circ}C$, les courbes réduites $M(t)$ pour les différents dépassements initiaux β_0 . Le tableau IV donne les valeurs correspondantes de ΔT , de t_L , de N^* et de la dispersion granulométrique ΔN^* (t_L est défini expérimentalement comme le temps nécessaire pour produire une variation arbitrairement fixée de $M(t)$; nous avons pris ici

$$\Delta M(t) = \frac{M_0}{50}$$

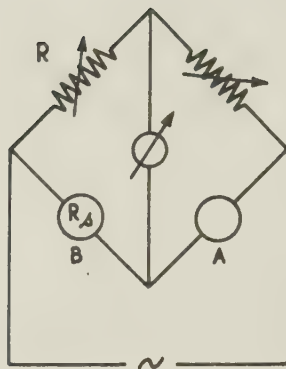


Figure 6 - Pont de Kohlrausch utilisé pour mesurer la variation de résistance de la cellule électrolytique, pendant la cristallisation d'une solution sursaturée de KCl.

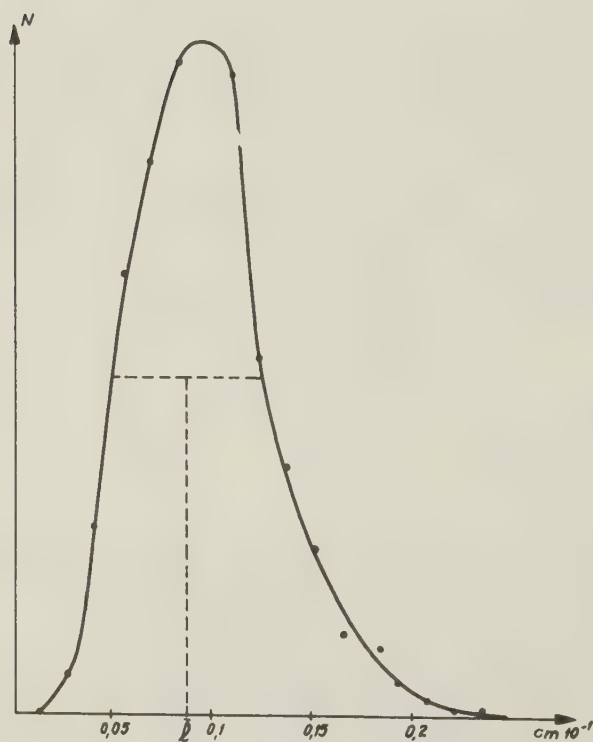


Figure 7 - Nombre de cristaux (N) en fonction de leur dimension en fin de précipitation - Solution KCl - eau, $\Delta T = 8^{\circ}00$, 1 : longueur de l'arête des cristaux.

TABLEAU IV. 1

Essais	0	1	2	4	3	5	6
ΔT	8°60	8°32	8°00	7°76	7°68	7°52	7°25
β_0	1,0708	1,0684	1,0656	1,0635	1,0628	1,0605	1,0591
t_{sec}	0	135	240	420	360	600	1100
N^*	17.900	15.800	8.500	8.600	8.700	12.200	8.000
ΔN^*	6.500	4.400	2.900	2.800	2.700	800	3.400

Ces résultats mettent en lumière les faits importants suivants :

1/ Les courbes $M(t)$ présentent toutes un palier initial caractérisé par t_l . Elles ne diffèrent que peu les unes des autres à une translation près.

2/ Les translations t_l , temps de latence, sont très sensibles à la sursaturation. C'est dans une zone étroite de β_0 (ou ΔT) que les solutions sursaturées présentent une cristallisation qui peut être aisément suivie.

3/ A la limite, pour des sursaturations de plus en plus élevées, une courbe $M(t)$ (notée 0) dans la figure 8) peut être définie, pour laquelle le temps de latence est pratiquement nul.

4/ Les valeurs de N^* sont peu sensibles à β_0 et les distributions granulométriques sont très étroites.

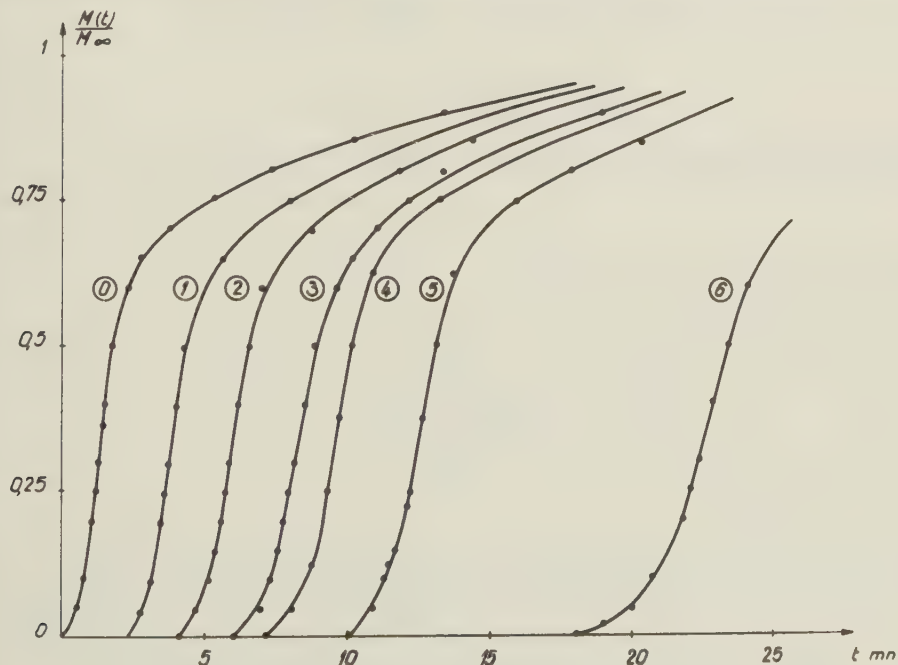


Figure 8 - Courbes expérimentales de la masse précipitée $M(t)$ en fonction du temps, pour différentes sursaturations initiales.

V. DÉTERMINATION THÉORIQUE ET EXPÉRIMENTALE DE $m_{\beta_0}(t)$

V.1 La détermination de $m_{\beta_0}(t)$ présente plus de difficultés que celle de $M_{\beta_0}(t)$ car il ne peut être question d'enregistrer la croissance d'un germe unique dans le volume élémentaire où il se développe.

Nous allons indiquer deux méthodes pour atteindre $m_{\beta_0}(t)$: l'une théorique découlant de la théorie générale de la diffusion (V.2) l'autre semi-expérimentale (V.3).

V.2 - DETERMINATION THEORIQUE DE $m_{\beta_0}(t)$ [38]

Dans le cas où la diffusion est radiale, l'équation de la diffusion, pour un coefficient de diffusion D constant, prend la forme [39]

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \left(\frac{2}{r} \right) \frac{\partial C}{\partial r} \right] \quad (V.1)$$

C est la concentration à l'instant t en un point r (figure 9).

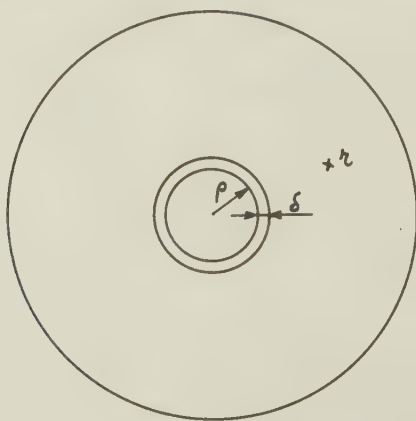


Figure 9 - Diffusion radiale vers un cristal sphérique de rayon ρ . Le grand cercle correspond au cas du halo important de diffusion.

Lorsque la croissance est stationnaire $\partial C / \partial t = 0$; (V.1) a pour solution

$$C = A + \frac{B}{r} \quad (V.2)$$

A et B sont des constantes à déterminer par les conditions aux limites qui varient avec le processus expérimental ; le cristal est supposé sphérique, de rayon ρ .

V.2.1 -

Le milieu de croissance n'est pas agité et le halo de diffusion s'étend loin du cristal :

$$\begin{array}{lll} \text{Pour } r = \infty, & C = C_o & \text{d'où } A = C_o \\ \text{Pour } r = \rho, & C = C_s & \text{d'où } B = (C_s - C_o)\rho \end{array}$$

et successivement

$$\begin{aligned} C &= C_o + \frac{(C_s - C_o)\rho}{r} \\ \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=\rho} &= \frac{C_o - C_s}{\rho} \end{aligned} \quad (V.3)$$

Par définition le flux stationnaire est sur le cristal

$$\Phi_\rho = 4\pi\rho^2 D \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=\rho} = 4\pi D \rho (C_o - C_s) \quad (V.4)$$

V.2.2 -

Le milieu de croissance est agité vigoureusement, le halo de diffusion est limité à une distance δ du cristal, telle que $\delta \ll \rho$. En procédant de la même façon on trouve finalement

$$\left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=\rho} = \frac{(C_o - C_s)}{\delta} \quad (V.5)$$

Près du cristal le gradient de concentration est indépendant de son rayon. Le flux stationnaire est sur le cristal

$$\Phi_\rho = 4\pi D \frac{(C_o - C_s)\rho^2}{\delta} \quad (V.6)$$

V.2.3 -

Dans un milieu fermé de volume V, la concentration diminue de C_o à C_s . Nous supposons qu'à chaque instant il existe un état quasistationnaire pour lequel par analogie avec (V.4) et (V.6) on peut écrire

$$\Phi_\rho = \frac{dn}{dt} = 4\pi D \rho (C - C_s) \quad (V.7)$$

$$\Phi_{\rho} = \frac{dn}{dt} = \left(\frac{4\pi D}{\delta} \right) \rho^2 (C - C_s) \quad (V.7')$$

où C est la concentration à l'instant t.

D'où avec $nv = V (C - C_o)$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \left(\frac{v}{V} \right) \Phi_{\rho} \quad (V.8)$$

On peut d'autre part exprimer ρ en fonction du nombre n de particules, de volume v, qu'il contient :

$$\rho = \left(\frac{3}{4\pi} v \right)^{1/3} n^{1/3} = \left(\frac{3}{4\pi} v \right)^{1/3} \left(\frac{V}{v} \right)^{1/3} (C - C_o)^{1/3} \quad (V.9)$$

En substituant (V.9) dans (V.7) et (V.7') et en portant dans (V.8) on obtient suivant la dimension du halo :

$$\frac{dC}{dt} = k (C - C_s) (C - C_o)^{1/3} \quad (V.10)$$

$$\frac{dC}{dt} = \frac{k}{\delta} (C - C_s) (C - C_o)^{2/3} \quad (V.10')$$

avec

$$k = (48\pi^2)^{1/3} v V^{-2/3} D \quad (V.11)$$

Nous exprimerons (V.10) et (V.10') en fonction de la masse réduite $m = m(t)/m_{\infty}$ à l'aide des relations :

$$m_{\infty} = V (C_o - C_s) \quad (V.12)$$

$$m(t) = V (C_o - C)$$

$$\frac{dm}{dt} = k' (1 - m) m^{1/3} \quad (V.13)$$

$$\frac{dm}{dt} = \left(\frac{k'}{\delta} \right) (1 - m) m^{2/3} \quad (V.13')$$

avec

$$k' = k \left(\frac{m_{\infty}}{v} \right)^{1/3} \quad (V.13'')$$

Ces équations ont respectivement pour solutions (cf. appendice V)

$$k't = A + B\sqrt{3} \quad (V.14)$$

$$\frac{k't}{\delta} = A - B\sqrt{3} \quad (V.14')$$

avec

$$A = \text{Ln} \frac{(1 + m^{1/3} + m^{2/3})^{1/2}}{1 - m^{1/3}}$$

$$B = \text{Arctg} \frac{1}{\sqrt{3}} - \text{Arctg} \frac{1 + 2m^{1/3}}{\sqrt{3}}$$

Les fonctions $m(t)$ définies par (V.14) et (V.14') ont une forme sigmoïde avec $m(0) = 0$ et $m_{\infty} = 1$ et une tangente à l'origine nulle. Elles présentent un point d'inflexion respectivement à $m = 1/4$ et $m = 2/5$.

Notons que D. Turnbull [40] arrive également à la relation (V.13).

Les courbes $t = f(m)$ peuvent être construites. Nous les comparerons à une courbe expérimentale $m(t)$, l'ajustement se faisant aisément par le seul facteur k' (ou k'/δ).

V.3 - DETERMINATION EXPERIMENTALE DE $m_{\beta_0}(t)$

Pour obtenir expérimentalement une courbe approchée de $m_{\beta_0}(t)$ nous nous appuyerons sur la deuxième propriété, signalée en appendice IV, du produit de composition : la convolution d'une fonction par une fonction de Dirac $\delta(t)$ restitue la fonction à une translation près, ce qu'on écrit :

$$m(t) * \delta(t) \equiv m(t) \quad (\text{V.15})$$

$$\text{or} \quad M(t) = m(t) * J(t)$$

En identifiant, on voit que $\delta(t) = J(t)$ entraîne

$$M(t) \equiv m(t) \quad (\text{V.17})$$

Donc si la germination est suffisamment courte pour qu'on puisse l'assimiler approximativement à une fonction de Dirac, on aura $M(t) \simeq m(t)$. Nous avons signalé à la fin du paragraphe (IV.4) qu'à la limite, pour des sursaturations de plus en plus élevées, une courbe $M(t)$ (notée 0 dans la figure 8) peut être définie pour laquelle le temps de latence est pratiquement nul.

Nous avons reporté sur la figure 10 la courbe 0 de la figure 8 et nous y avons placé quelques points calculés par (V.14) et (V.14'). Jusqu'à $m = 0,60$ la courbe expérimentale est assez bien représentée par (V.14'). Pour $m(t) > 0,60$, les deux courbes divergent fortement, la croissance de la courbe expérimentale étant beaucoup moins rapide. Cette divergence s'explique par le fait qu'en fin de précipitation les cristaux commencent à sédimenter, d'où un ralentissement de la croissance que ne peut traduire la courbe théorique. (Avec l'appareillage dont nous disposions il était impossible d'éliminer ce défaut. Aussi, pour les déconvolutions, nous n'avons pas utilisé la courbe théorique mais la courbe $M(t) \simeq m(t)$ de l'essai 0, estimant que toutes les courbes $M_{\beta_0}(t)$ sont entachées du même défaut ; si dans la relation (III.3) les deux courbes $M(t)$ et $m(t)$ sont modifiées de la même façon, la courbe $J(t)$ n'est pas altérée.)

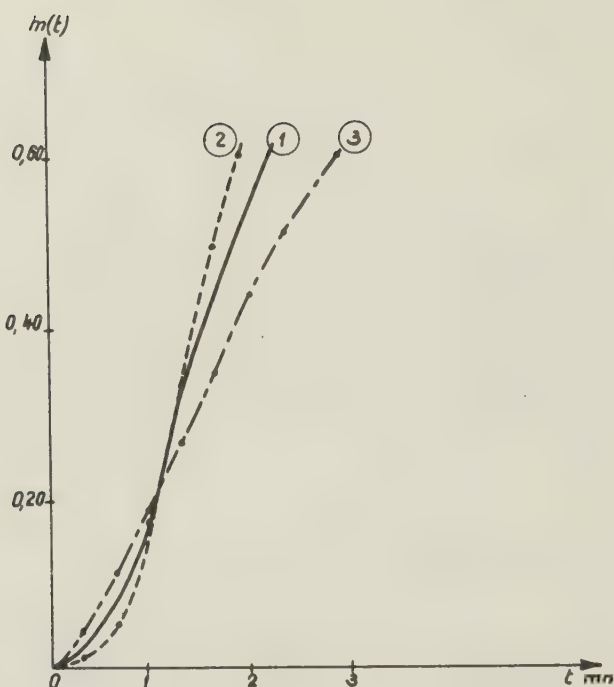


Figure 10 - Comparaison des courbes $m(t)$: Courbe 1 : courbe limite 0 de la figure 8, courbes 2 et 3 : courbes calculées respectivement par (V.14) et (V.14').

Nous utiliserons donc la courbe 0 de la figure 8 pour résoudre l'équation (III.3) et cela quelles que soient les courbes $M(t)$. La courbe 0 est unique : on voit en effet d'après la valeur (V.13'') de k' que les courbes $m(t)$ diffèrent peu les unes des autres dans le domaine d'étude de β_0 compris entre 1,059 et 1,068.

Les fonctions $M(t)$ et $m(t)$ étant maintenant connues, nous pouvons dans le chapitre suivant résoudre en $J(t)$ l'équation (III.3).

VI. DÉRIVATION EXPÉRIMENTALE DES COURBES DE GERMINATION $J(t)$

VI.1 - PREVISION DE LA FORME DE $J(t)$

Avant d'indiquer le processus de déconvolution que nous avons utilisé, nous allons montrer que, d'après les propriétés mêmes du produit de composition (cf. appendice IV) on peut prévoir la forme des courbes $J(t)$ connaissant approximativement celles de $M(t)$ et $m(t)$.

VI.1.1 -

Considérons le cas où la fonction de germination est une fonction rectangulaire égale à J_{β_0} dans le domaine $0 < t < t_1$ et nulle partout ailleurs.

Cette définition entraîne :

$$J'(\theta) = \delta(\theta) - \delta(\theta + t_1) \quad (\text{VI.1})$$

et

$$\int \delta(\theta) d\theta = \int \delta(\theta + t_1) d\theta \simeq J_{\beta_0} \quad (\text{VI.1}')$$

Le produit de composition (III.3) peut alors se mettre sous la forme simple :

$$M(t) = J_{\beta_0} \int [m(\theta) - m(\theta + t_1)] d\theta \quad (\text{VI.2})$$

Dérivons en effet (III.3) sous le signe somme :

$$M'(t) = \int m(t - \theta) J'(\theta) d\theta \quad (\text{VI.3})$$

En substituant (VI.1) dans (VI.3) on trouve successivement compte tenu de la propriété 3 de l'appendice IV et de (VI.1')

$$\begin{aligned} M'(t) &= \int m(t - \theta) [\delta(\theta) - \delta(\theta + t_1)] d\theta \\ &= \int m(\theta) \delta(t - \theta) d\theta - \int m(\theta + t_1) \delta(t - \theta) d\theta \end{aligned}$$

et après intégration, la relation (VI.2). Selon cette relation (VI.2) la convolution de $m(t)$ avec une courbe $J(t)$ rectangle dans le domaine $0 < t < t_1$ se résume en l'évaluation de l'aire entre la courbe $m(\theta)$ et la courbe $m(\theta + t_1)$ translatée de t_1 . Si $m(\theta)$ est une fonction sigmoïde sans palier initial, comme le montre la courbe limite 0 de la figure 8, l'opération (III.3) conduit, d'après

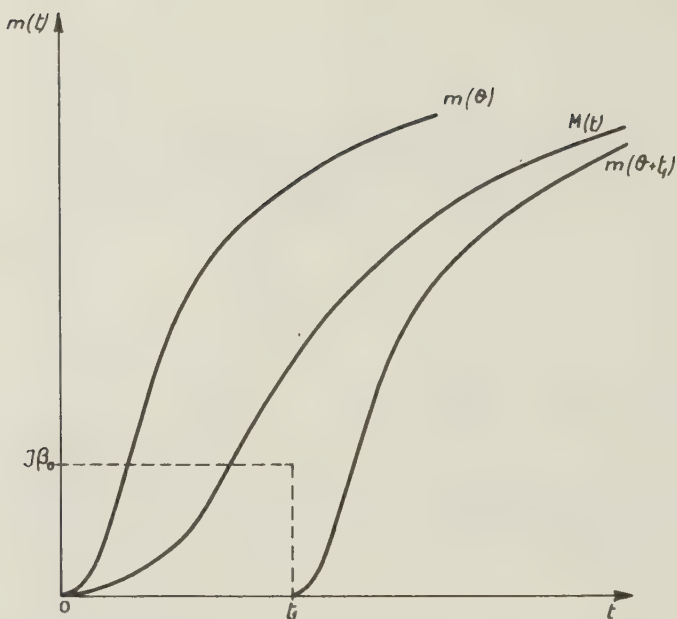


Figure 11 - Courbe réduite $M(t)$ déduite de (VI.2) par évaluation de l'aire entre les courbes $m(\theta)$ et $(\theta + t_1)$.

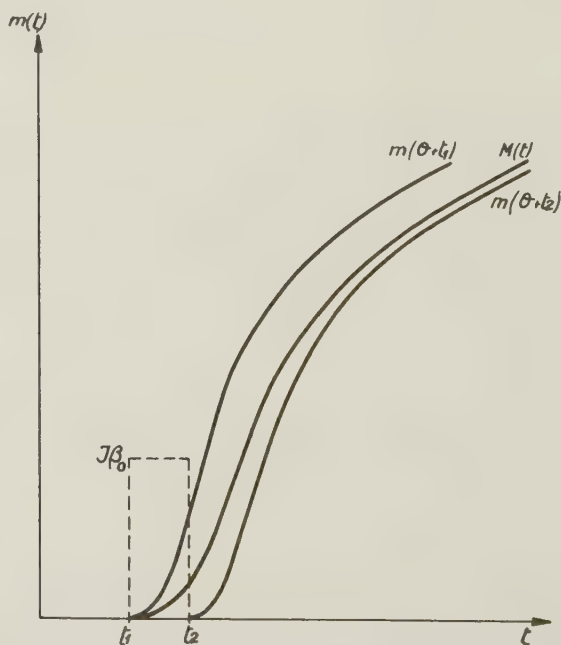


Figure 12 - Courbe réduite $M(t)$ déduite de (VI.4) par évaluation de l'aire entre les courbes $m(\theta + t_1)$ et $m(\theta + t_2)$.

(VI.2) à une fonction réduite $M(t)$ représentée sur la figure 11, sans palier initial et très inclinée par rapport à $m(\theta)$; cette fonction ne peut correspondre aux courbes expérimentales $M(t)$ de la figure 8. Nous en concluons par l'absurde que la fonction $J(t)$ ne peut être d'allure rectangulaire dans le domaine $0 < t < t_1$.

VI.1.2 -

Dans le cas où $J(t)$ est une fonction rectangle égale à J_{β_0} , pour $t_1 < t < t_2$, (figure 12) on montre de la même façon que (VI.2) se généralise en :

$$M(t) = J_{\beta_0} \int [m(\theta + t_1) - m(\theta + t_2)] d\theta \quad (VI.4)$$

Si l'on donne à $m(\theta)$ la même forme que ci-dessus, la convolution de (III.3) selon (VI.4) aboutit à une fonction réduite $M(t)$, à palier initial égal à t_1 et dont la pente est d'autant plus voisine de celle de $m(\theta)$ que t_1 est plus près de t_2 . C'est approximativement la forme des courbes expérimentales de la figure 8.

Nous en concluons que les fonctions $J(t)$ se trouvent situées dans le domaine $t_1 < t < t_2$ avec une forme approximativement rectangulaire que nous allons maintenant préciser.

VI.2 - PROCESSUS DE DECONVOLUTION

La situation dans le temps des courbes $J(t)$ étant ainsi fixée, il reste à résoudre (III.3) pour en avoir la forme précise. Nous avons procédé par essais et erreurs c'est-à-dire que nous avons modifié une courbe initiale $J(t)$, arbitraire, jusqu'à ce que son produit de composition avec $m(t)$ restitue la courbe expérimentale $M(t)$ avec la précision désirée. La méthode est moins laborieuse qu'il ne paraît, du fait que l'on a déjà une bonne idée de la forme de $J(t)$.

Remarque. D'après la formule (3) de l'appendice IV, on a :

$$T.F. J(t) = \frac{T.F. M(t)}{T.F. m(t)} = \frac{T.F. M'(t)}{T.F. m'(t)}$$

En principe il suffirait de déterminer successivement trois transformées de Fourier pour parvenir à la courbe $J(t)$ cherchée. A titre d'essai nous avons opéré avec un analyseur harmonique : la courbe obtenue restituant $M(t)$ avec une précision moins bonne que celle obtenue par essais et erreurs, nous n'avons pas persévéré dans cette voie.

VI.3 - RESULTATS : COURBES DE GERMINATION $J(t)$

La figure 13 donne les fonctions $J(t)$ déduites des courbes de la figure 8. On vérifie a posteriori que ces fonctions $J(t)$ répondent approximativement à l'hypothèse faite de fonctions pics, réparties sur l'axe des temps. Leurs translations respectives sont essentiellement dues à l'existence d'un palier plus ou moins long sur les courbes correspondantes $M(t)$.

Ainsi le temps de latence que nous avons défini phénoménologiquement sur $M(t)$ peut, au vu des courbes $J(t)$, recevoir une définition causale : c'est le temps pour lequel la fréquence de germination est voisine de sa valeur maximale.

Il est à retenir que le régime stationnaire n'est jamais atteint. Nous sommes bien dans un cas favorable pour vérifier la théorie de Frenkel Zeldovich du régime transitoire.

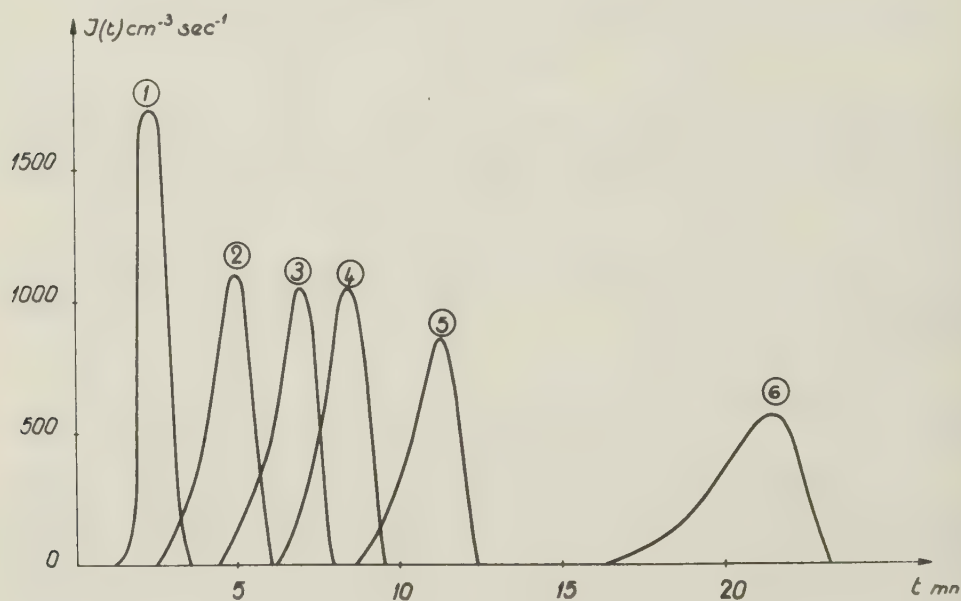


Figure 13 - Courbes $J(t)$ obtenues par déconvolution à partir des courbes $M(t)$ de la figure 8.

VII. INTERPRÉTATION ET DISCUSSION DES RÉSULTATS

VII.1 - LOIS DE LA GERMINATION TRANSITOIRE

Les fonctions $J(t)$ déduites de l'expérience (figure 13) doivent entrer dans le cadre des théories de la germination. Etant donné la forme de ces courbes, il est évident qu'il s'agit d'une germination transitoire et il est normal de tester la relation fondamentale (II,23) de la théorie F.Z. que ces courbes doivent vérifier, au moins dans leur partie initiale. Tant que le dépassement β_0 reste constant, une représentation graphique ($\ln J(t)$, $1/t$) conduit effectivement aux droites de la figure 14 et permet de déduire les valeurs de τ_{β_0} à partir de leurs pentes (tableau VII.1). Les valeurs de J_{β_0} que l'on peut déduire de ces représentations graphiques sont comprises entre 10^7 et 10^9 germes $\text{cm}^{-3} \text{ sec}^{-1}$.

TABLEAU VII.1

Courbe de la figure 13	1	2	4	3	5	6
β_0	1,0684	1,0656	1,0635	1,0628	1,0625	1,0591
$\tau_{\beta_0}(\text{sec})$	1000	1670	4500	3600	8500	16000
t_l	135	240	420	360	600	1100

VII.2 - TEMPS DE RELAXATION

Il ressort de ce tableau que τ subit une augmentation considérable lorsque β diminue, augmentation qui doit pouvoir s'expliquer par la théorie F.Z. D'après (II,24)

$$\tau_{\beta_0} = \frac{kT}{4D \cdot \lambda} \quad (\text{VII.1})$$

avec

$$\lambda = - \left(\frac{\partial^2 \Delta G(n)}{\partial n^2} \right)_{n=n^*} \quad (\text{cf. appendice I})$$

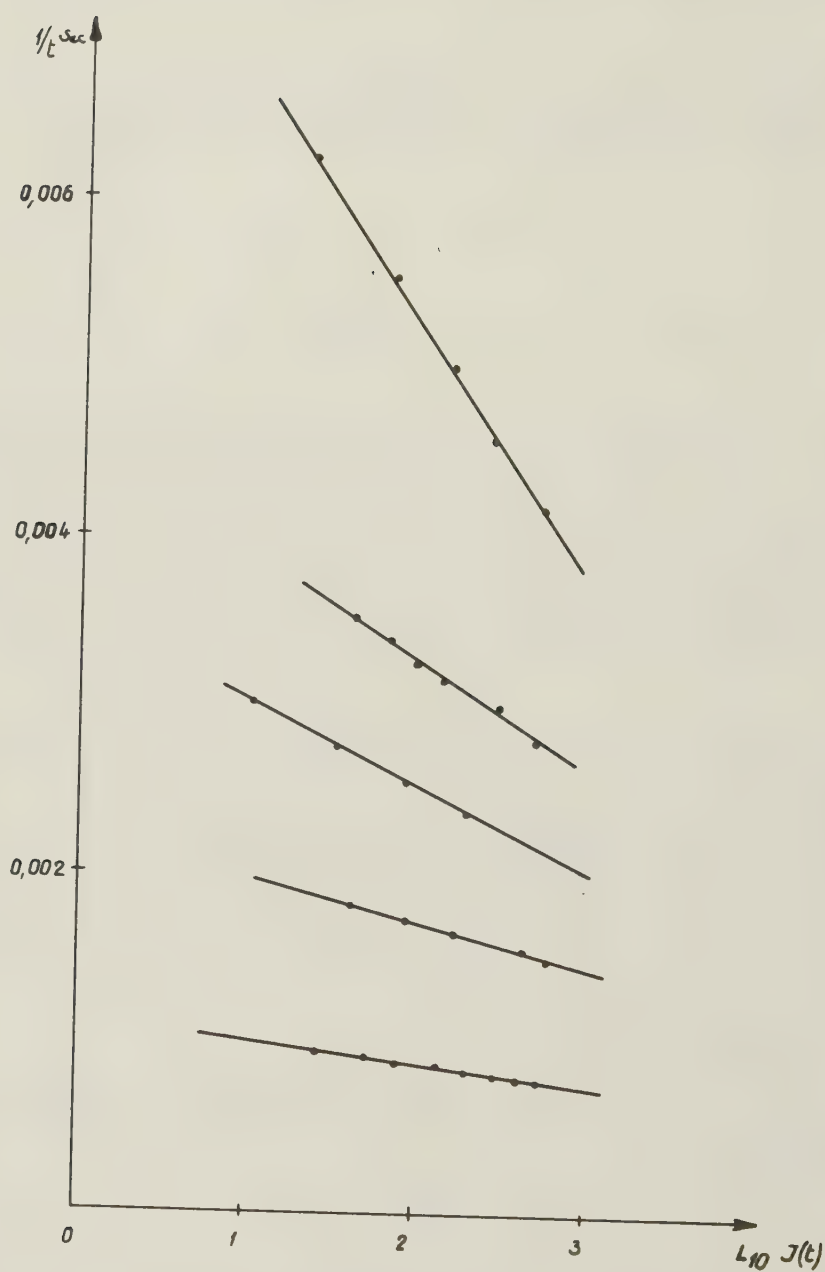


Figure 14 - Détermination du temps de relaxation τ_{β_0}
par la pente des droites $L_{10}J(t)$, $1/t$.

D^* est un "coefficient de diffusivité" défini par (II.18) pour un cas particulier et qui d'après (II.22), compte tenu de (II.16) s'exprime plus généralement par :

$$D^* = - J_{\beta_0} / \left(\frac{\partial N}{\partial n} \right)_{n=n^*} \quad (\text{VII.2})$$

D'après les formules (2) et (4) de l'appendice III :

$$N(n) = N(n^*) \exp \lambda \frac{(n - n^*)^2}{2kT} \quad (\text{VII.3})$$

qui par dérivation donne :

$$\frac{\partial N(n)}{\partial n} = \left[N(n^*) \exp \frac{\lambda (n - n^*)^2}{2kT} \right] \frac{\lambda (n - n^*)}{kT} \quad (\text{VII.4})$$

Compte tenu des valeurs λ , n^* et σ des appendices I et VI $\exp \lambda (n - n^*)^2 / 2kT \simeq 1$ et (VII.4) s'écrit :

$$\frac{\partial N(n)}{\partial n} = N(n^*) \frac{\lambda (n - n^*)}{kT} \quad (\text{VII.4}')$$

D'autre part d'après (II.25)

$$J_{\beta_0} = n^* N(n^*) \nu \quad (\text{VII.5})$$

où ν est la fréquence de transfert des molécules du milieu ambiant dans le germe cubique de n^* particules. Pour les germes critiques de forme cubique n^* est égal (appendice I) à :

$$n^* = \left(\frac{4 \sigma}{kT \text{Ln} \beta} \right)^3 \quad (\text{VII.6})$$

La fréquence de transfert ν s'écrit pour un milieu condensé [41]

$$\nu' = \left(\frac{kT}{k} \right) \exp - \frac{\Delta U^*}{kT} \quad (\text{VII.7})$$

avec ΔU^* une énergie d'activation de diffusion volumique. Si la phase qui prend naissance est cristalline le transfert des molécules dans les sites de croissance ne peut se faire que dans les gradins des spirales ou les gradins des germes bidimensionnels.

En l'absence de dislocations, ce qui est tout à fait vraisemblable pour de si petits édifices (20 à 40 Å), la fréquence est de ce fait pondérée par la probabilité de germination bidimensionnelle, soit(**)

$$\nu = \nu' \exp - \frac{4 \rho^2}{(kT)^2 \text{Ln} \beta_0} \quad (\text{VII.7}')$$

(**) Cette façon de croître pour les sous germes et les germes ne se maintient évidemment pas ; à partir d'une certaine taille, la croissance s'effectue par avancement de fronts de dislocations selon le processus de Frank [42].

où ρ est l'énergie de lièvre des gradins par molécule.

En substituant (VII.4') (VII.5) (VII.7') dans (VII.1), on obtient

$$\tau_{\beta_0} = \frac{h}{4n^*kT} \exp \frac{\Delta U^*}{kT} \exp \frac{4\rho^2}{(kT)^2 \text{Ln } \beta_0} \quad (\text{VII.8})$$

Cette relation peut être testée par l'expérience ; un graphique en $\text{Ln } \tau_{\beta_0}, 1/\text{Ln } \beta_0$ (figure 15), avec les données du tableau VII.1 est une droite dont la pente donne

$$\rho = (2 \pm 0,1) 10^{-14} \text{ ergs par molécule}$$

$$(\text{soit } 0,64, 10^{-6} \text{ erg cm}^{-1})$$

et l'ordonnée à l'origine (en prenant $n^* \simeq 300$)

$$\Delta U^* = 17 \pm 1,5 \text{ kilo cal. mole}^{-1}$$

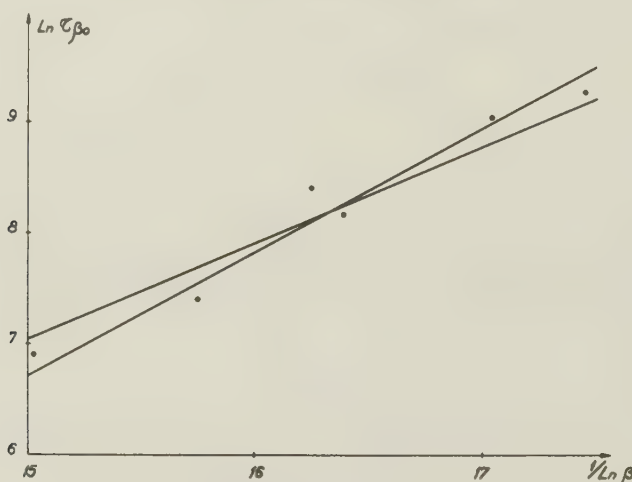


Figure 15 - La variation du temps de relaxation τ_{β_0} est due à la germination bidimensionnelle. La courbe $\text{Ln } \tau_{\beta_0}, 1/\text{Ln } \beta_0$ est une droite.

Ainsi la valeur élevée du temps de relaxation provient du fait que le milieu est condensé (ΔU^*) et sa variation importante peut être attribuée au phénomène de germination bidimensionnelle.

VII.3 - FREQUENCE DE GERMINATION STATIONNAIRE

Il reste à évaluer la fréquence de germination stationnaire J_{β_0} de la relation fondamentale (II.23). En remplaçant chaque terme de (VII.5) par leurs valeurs respectives (VII.3) (VII.6), (II.10 et 11) nous obtenons J_{β_0} sous la forme explicite :

$$\frac{J_{\beta_0}}{v} = N \left(\frac{N_1}{N} \right)^{n^*} \left(\frac{4\sigma}{kT \text{Ln } \beta_0} \right)^3 \exp - \frac{32\sigma^3}{(kT)^3 \text{Ln}^2 \beta_0} \quad (\text{VII.9})$$

Nous introduirons dans cette expression les valeurs numériques déterminées ci-dessus : ν d'après (VII.7) et (VII.7') avec $\Delta U^* = 17 \pm 1,5$ kilocalories mole⁻¹, $\rho = 2,10^{-14}$ ergs molécule⁻¹.

Dans l'appendice II on trouvera le mode de calcul de $F^n = N(N_1/N)^n$ pour des valeurs données de σ et pour $\beta_0 = 1,06$. Les résultats numériques sont indiqués dans le tableau VII.2.

TABLEAU VII.2

$\sigma \cdot 10^{14}$ ergs molécule ⁻¹	n^*	N_1/N	$(N_1/N)^{n^*}$
0,25	58	0,82	10^{-5}
30	100	0,85	$3,10^{-8}$
35	160	0,88	$2,10^{-10}$
40	235	0,92	$3,10^{-9}$
45	335	0,95	$4,10^{-8}$
50	460	0,985	10^{-3}
55	610	~ 1	~ 1

Compte tenu de cetableau, les valeurs expérimentales de J_{β_0} ($10^7 < J_{\beta_0} < 10^9$) ne peuvent être satisfaites selon l'équation VII.9 que pour des valeurs de σ comprises entre 0,30 et 0,50 10^{-14}

Nous écrirons donc :

$$\sigma = (0,40 \pm 0,10) 10^{-14} \text{ erg molécule}^{-1}$$

(soit 2.ergs cm⁻²)

VII.4 - DISCUSSION

Les expériences de germination et de croissance (de KCl en solution aqueuse) ont pu être analysées par les théories V.B.D et F.Z grâce à trois grandeurs ΔU^* , ρ et σ ; il reste à voir si ces dernières ont une signification physique.

ΔU^* est au sens de Turnbull, Fischer [43] une énergie d'activation de diffusion dans le milieu liquide. La valeur trouvée ici soit 17 kcal mole⁻¹ ne peut être rattachée ni à l'autodiffusion des molécules d'eau (5 kcal mole⁻¹) ni à celle des ions dans la solution (4 kcal mole⁻¹) [41]. Il est plausible de l'identifier, par contre, avec une énergie d'activation d'entrée dans un site de croissance. Un calcul grossier par la méthode de Madelung de l'énergie potentielle d'une molécule dans un tel site, conduit pour un cristal type NaCl à environ 20 - 25 kcal mole⁻¹. L'entrée d'un ion dans un site de croissance nécessiterait donc une déshydratation partielle de celui-ci.

Les valeurs trouvées pour ρ et σ sont de l'ordre de grandeur de celles généralement admises ; elles correspondent en particulier à des dimensions normales de germes bi et tridimensionnels pour les valeurs données de β_0 , soit environ 30 Å de coté. Cependant la valeur de ρ est trop élevée par rapport à celle de σ .

Par ailleurs, la valeur moyenne de $\sigma \sim 0,40 \cdot 10^{-14}$ erg par molécule que nous avons déterminée expérimentalement est en accord avec celle que l'on peut évaluer à partir de la chaleur de dissolution (voir appendice VI) qui donne une valeur limite supérieure de 0,7 erg par molécule.

Dans les calculs précédents, nous n'avons pas tenu compte du coefficient L de Lothe et Pound (voir p. 15). D'après ces auteurs [44], en plus de l'enthalpie libre de formation d'un germe critique "au repos" $\Delta G(n^*)$, il faudrait envisager des termes quantiques d'énergie de translation et de rotation. Ceux-ci étant pratiquement indépendants de la dimension du germe, on peut les faire apparaître dans le facteur préexponentiel de J_{β_0} . Lothe et Pound évaluent L à 10^{17} .

Ce coefficient intervient dans J_{β_0} et $N(n^*)$, il en résulte d'après (VII.2) qu'il ne figure pas dans l'expression (VII.8) de τ ; les valeurs trouvées pour ΔU^* et ρ ne seraient donc pas à modifier.

Par contre l'énergie de surface étant calculée à partir de (VII.9), si l'on y fait figurer L, on trouve $\sigma \sim 0,9 \cdot 10^{-14}$ erg molécule⁻¹, valeur plus élevée que celle que nous avons indiquée dans le paragraphe (VII.3) et même que la valeur limite supérieure $0,7 \cdot 10^{-14}$, calculée à partir de la chaleur de dissolution. Nos expériences ne semblent pas soutenir les points de vue de Lothe et Pound.

VII.5 - CONCLUSION DU CHAPITRE

Les courbes expérimentales $M(t)$ (figure 8), puis celles de la fréquence de germination $J(t)$ (figure 13) ne laissent aucun doute sur la prépondérance du régime transitoire dans le cas de la germination en solution aqueuse. L'étude quantitative de ce régime a été testée par les théories V.B.D. et F.Z. L'acte fondamental qui semble déterminer l'importance du régime transitoire est la difficulté que rencontre une particule pour entrer dans un site de croissance. La germination bidimensionnelle représente une seconde barrière qui provoque une forte dépendance du régime transitoire avec la sursaturation.

Mais si nos résultats ont mis en lumière d'importance du régime transitoire et celle de la distribution des germes, il est certain que la méthode qui nous y a conduits est longue. Aussi dans le chapitre suivant nous proposons une manière simple de dépouiller nos résultats à partir des mesures directes de β_0 et t_l et nous verrons que cette méthode conduit aux résultats que nous venons de donner.

VIII. RÉGIME TRANSITOIRE ET RÉGIME STATIONNAIRE

(Procédés rapides de dépouillement des résultats)

VIII.1 - IMPORTANCE DU TEMPS DE RELAXATION τ_β

La façon complète de décrire la germination est celle qui résulte de la théorie F.Z. d'après laquelle, à sursaturation β_0 constante, la fréquence de germination est à tout instant donnée par (II.21). De cette relation il résulte que pour un temps d'observation (t_{obs}) que l'on se fixe, l'importance du régime transitoire par rapport à celle du régime stationnaire dépend avant tout de la valeur de τ_{β_0} . C'est ce que schématise la figure 16 pour trois rapports de τ_{β_0}/t_{obs} . Dans le paragraphe suivant, nous allons évaluer la valeur de τ_β suivant les changements de phase envisagés.

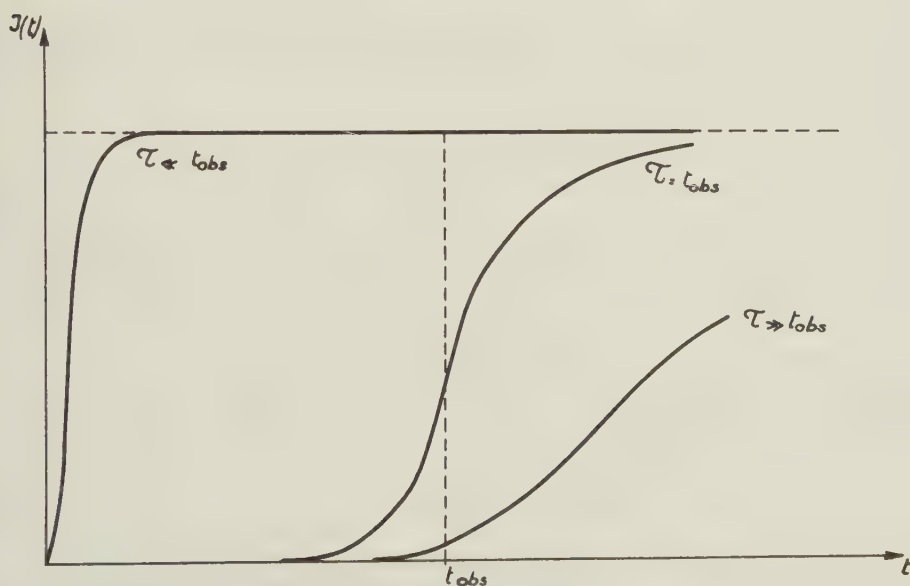


Figure 16 - Modification des courbes de germination $J(t)$ suivant la valeur du temps de relaxation τ_{β_0} , pour un même temps d'observation t_{obs} .

VIII.2 - VARIATION DE τ_β SUIVANT LES CHANGEMENTS DE PHASE

D'après (II.24) τ_β dépend surtout du coefficient de diffusion D^* donné par (II.16). La présence dans cette relation de la fréquence de transfert ν entraîne suivant la nature du changement de phase d'importantes variations de D^* et par suite de τ_β .

VIII.2.1 - SYSTEMES FUGACES

a) transition vapeur $\longrightarrow$ liquide

ν est alors donnée par la théorie cinétique des gaz :

$$\nu = N_1 \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} \quad (\text{VIII.1})$$

pour la vapeur d'eau $m = 18/0,6 \times 10^{24}$, $\sigma' = 80 \text{ erg cm}^{-2}$

Pour un dépassement usuel de $\beta \sim 4$, on a successivement (cf. appendice I) $n^* \simeq 100$, $s(n^*) = 2 \cdot 10^{-14}$, $\lambda \simeq 10^{-16}$ d'où avec $\nu \simeq 10^{22}$ on trouve

$$\tau = 10^{-7} \text{ sec.}$$

C'est la valeur indiquée en particulier par F.C. Collins [18]. Elle confirme la validité du dépouillement suivant le procédé de Volmer, qui néglige le régime transitoire devant le régime stationnaire : le temps d'observation, de l'ordre de la seconde, est en effet bien supérieur à τ .

b) transition vapeur $\longrightarrow$ cristal.

Le nombre de transfert ν doit être pondéré par la germination bidimensionnelle ΔG_{II}^*

$$\nu = N_1 \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} \exp - \frac{\Delta G_{II}^*}{kT} \quad (\text{VIII.2})$$

d'où selon (II.24)

$$\tau = \left[\frac{kT}{4 \lambda s(n^*) N_1 \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} \exp \frac{\Delta G_{II}^*}{kT}} \right] \quad (\text{VIII.3})$$

Nous donnerons au terme préexponentiel la valeur 10^{-7} du cas précédent et prendrons l'exemple d'un germe critique cubique. On a alors (appendice I) :

$$\frac{\Delta G_{II}^*}{kT} = \frac{4\rho^2}{(kT)^2 \text{Ln} \beta_0}$$

On peut évaluer simplement ρ à partir d'un modèle cubique simple, avec interaction φ entre premiers voisins [45] :

$$\frac{4\rho^2}{(kT)^2} = \left(\frac{\varphi}{kT} \right)^2 \quad (\text{VIII.5})$$

D'après la règle de Trouton on a $(\varphi/kT) \simeq 3$. Sachant que la germination homogène-en phase vapeur se produit habituellement pour $\beta_0 \simeq 4$ on trouve :

$$\tau \simeq 10^{-3} \text{ sec.}$$

Pour un temps d'observation de 1^{sec}, le procédé de dépouillement de Volmer resterait valable. Mais à notre connaissance il n'a jamais été utilisé, aucun auteur n'ayant fait d'expériences de germination cristalline en phase vapeur pour étudier la cinétique de formation des germes tridimensionnels.

VIII. 2. 2 - SYSTEMES CONDENSES

La façon la plus générale d'écrire τ_β est alors donnée par (VII.8). Nous pouvons envisager trois sortes de changements de phase.

1/ transition liquide $\longrightarrow$ liquide

Le terme de germination bidimensionnelle étant nul, (VII.8) se simplifie en :

$$\tau = \left(\frac{h}{4n^*kT} \right) \exp \frac{\Delta U^*}{kT} \quad (\text{VIII.6})$$

Un exemple de ce changement de phase est celui de l'apparition de gouttelettes de mercure par réduction d'une solution d'un sel de mercure (nitrate de mercure) ou d'une démixtion entre deux liquides. Sundquist et Oriani [21] ont étudié la démixtion du système $C_7H_{14}-C_7F_{14}$. L'énergie de surface de la nouvelle phase est très faible, $\sigma' = 0,36 \text{ erg cm}^{-2}$ et n^* est de l'ordre de 100 à 300. Ils ont pris $\Delta U^*/kT = 2$, valeur très faible qui conduit à $\tau \simeq 10^{-15} \text{ sec}$. D'après la théorie de la diffusion [41] une valeur de ΔU^* égale à 5 à 10 kilocal mole⁻¹ semble plus probable ; elle donne $\tau \simeq 10^{-10} \text{ sec}$.

Il est à remarquer que d'après (VIII.6) τ ne dépend du dépassement que par n^* . D'après l'appendice I, n^* étant proportionnel à $1/Ln^3\beta$, il en résulte que dans un domaine limité de β , les variations de τ avec la sursaturation seraient difficiles à mettre en évidence.

2/ transition liquide $\longrightarrow$ cristal

C'est particulièrement le cas que nous avons étudié en détail dans les chapitres précédents. En introduisant les résultats, sur KCl, du chapitre VII dans (VII.8) on trouve

$$\tau \simeq 10^4 \text{ secondes}$$

ce qui est l'ordre de grandeur trouvé expérimentalement, nettement plus grand que le temps d'observation (tableau VII.1).

Il existe un grand nombre de travaux sur la cristallisation à partir d'une phase liquide. S.H. Bransom, W.J. Dunning, B. Millard [29] ont étudié la cristallisation d'un corps organique (cyclonite). D'après leurs données $\Delta G_{II}^*/kT$ est très faible ($\simeq 1,6$) ; comme il s'agit d'une solution aqueuse, avec $\Delta U^*/kT \simeq 30$ on trouve : $\tau \simeq 10^{-2} \text{ seconde}$, valeur faible qui s'explique par le fait qu'en solution l'énergie de lisière de la cyclonite est environ dix fois plus faible que celle de KCl. Turnbull [8] a étudié la formation de cristaux métalliques à partir de bains fondus. Il n'était pas dans sa pensée de déterminer un temps de relaxation. Mais il est certain que dans ce cas, la grande valeur de σ (20 à 250 ergs cm⁻²) et par suite de ρ entraîne une valeur élevée de τ .

Il semble d'après ce paragraphe que la valeur de τ soit principalement conditionnée par celle de ρ ; une valeur assez faible de ρ , par exemple $0,6 \cdot 10^{-6} \text{ erg cm}^{-1}$ trouvée pour KCl, suffit à assurer un temps de relaxation élevé, c'est-à-dire un régime transitoire de longue durée par rapport au temps d'observation.

3/ transition cristal $\longrightarrow$ cristal

Il en est à fortiori de même pour ces transitions. Les énergies de surface sont en effet très élevées, de même que les énergies d'activation de diffusion [41] qui sont de l'ordre de 20 à 50 kilocalories mole⁻¹.

Il ressort de tout ce paragraphe qu'en systèmes condensés le temps de relaxation est souvent plus long que le temps d'observation ; le procédé de dépouillement de Volmer, décrit en II.3, fondé sur $\tau_\beta \ll t$ doit donc être appliqué avec prudence. En particulier, au vu de nos résultats pour KCl, cette méthode est à rejeter pour les halogénures alcalins et pour les substances à énergie de surface élevée. Ainsi les travaux déjà cités [25]-[27] qui ont été analysés par ce procédé sont à revoir sur des bases nouvelles que nous allons maintenant exposer.

VIII.3 - PROPOSITION D'UN PROCÉDE SIMPLE DE DEPOUILLEMENT DES RESULTATS D'EXPERIENCES DE GERMINATION

Le procédé le plus simple est celui qui à partir de grandeurs directement mesurables, ici β et t_l , permet de retrouver les résultats du chapitre VII.

Pour cela, portons la valeur stationnaire de J_{β_0} , (II.26') dans l'expression générale (II.21) de $J(t)$. Nous obtenons, en prenant les logarithmes :

$$\text{Ln } J(t) = \text{Ln } K - \frac{32\sigma^3}{(kT)^3 \text{Ln}^2 \beta_0} - \frac{\tau_{\beta_0}}{t} \quad (\text{VIII.8})$$

Au temps de latence t_l , c'est-à-dire à l'apparition des premiers cristaux, nous avons $J(t) \simeq 1$; (VIII.8) devient

$$\frac{\tau_{\beta_0}}{t_l} = \text{Ln } K - \frac{32\sigma^3}{(kT)^3 \text{Ln}^2 \beta} \quad (\text{VII.8}')$$

En substituant dans (VIII.8') la valeur (VII.8) de τ_{β_0} on trouve finalement :

$$\text{Ln } \frac{1}{t_l} = \text{Ln} \left[\text{Ln } K - \frac{32\sigma^3}{(kT)^3 \text{Ln}^2 \beta_0} \right] + \text{Ln } \frac{4n^* kT}{h} - \frac{\Delta U^*}{kT} - \frac{4\rho^2}{(kT)^2 \text{Ln} \beta_0} \quad (\text{VIII.9})$$

Le premier terme du second nombre est sensiblement constant et négligeable devant les autres. Un graphique $\text{Ln } 1/t_l$, $1/\text{Ln} \beta$ conduit ainsi à une droite dont la pente donne l'énergie de lisière ρ , et l'ordonnée à l'origine l'énergie d'activation de diffusion ΔU^* .

VIII.5 - RESULTATS POUR QUELQUES HALOGENURES ALCALINS

Nous avons construit ces graphiques (figure 17) pour les halogénures alcalins suivants : NaCl, KCl, KBr et KI d'une part LiF, NaF d'autre part.

Pour les quatre premiers nous avons utilisé la méthode expérimentale du chapitre IV avec installation de β_0 par refroidissement et détermination de t_l par mesures conductimétriques.

Pour les deux derniers, le dépassement initial β_0 est installé par mélange de quantités équimolaires de solutions de la base et de l'acide correspondants, préalablement dosés. De plus la sensibilité électrique insuffisante

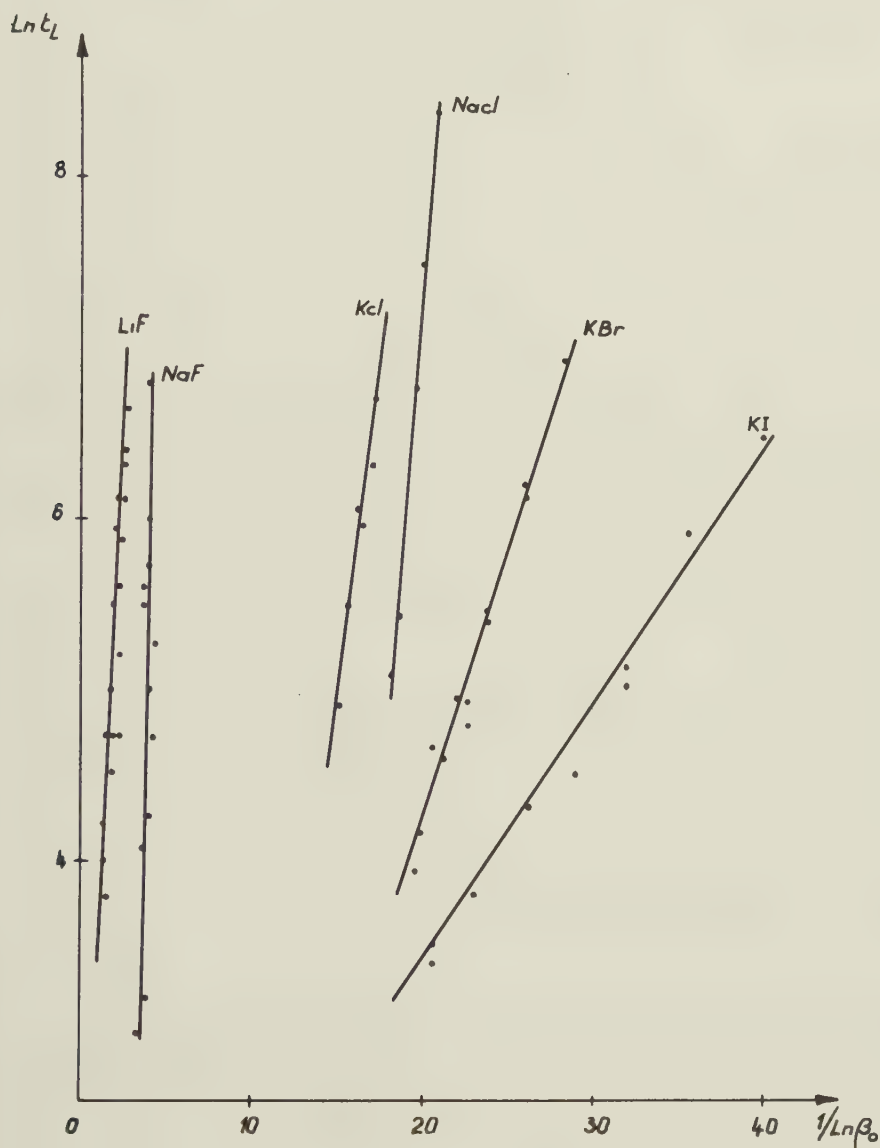


Figure 17 - Dépouillement de résultats sur les halogénures alcalins. Détermination de l'énergie de lixière ρ par la pente des droites $\text{Ln } 1/t_L$, $1/\text{Ln } \beta_0$.

de notre appareillage ne nous a pas permis de suivre la précipitation par conductimétrie. Nous avons conventionnellement fixé t_L à l'apparition des premiers cristaux visibles.

Cette méthode visuelle est souvent utilisée en solution, surtout lorsqu'on ne cherche pas à déterminer la courbe totale de précipitation $M(t)$. On la perfectionne [46] en observant la diffusion d'un mince pinceau de lumière par les premiers cristaux microscopiques formés.

Le tableau VIII.1. donne nos résultats pour ρ et ΔU^*

TABLEAU VIII.1

Substance	LiF	NaF	NaCl	KCl	KBr	KI
$\rho \cdot 10^{14} \text{ erg. molécule}^{-1}$	$3,2 \pm 0,2$	$5,4 \pm 0,3$	$2,3 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,1$	$1,15 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,1$
ΔU^* kilocalmole $^{-1}$	18 ± 3	8 ± 3	16 ± 3	19 ± 3	22 ± 3	23 ± 3

On retrouve ici pour KCl par cette méthode d'analyse rapide les mêmes résultats que par l'analyse détaillée des chapitres VI et VII. Exception faite de NaF, l'énergie d'activation ΔU^* est environ la même pour tous les halogénures alcalins étudiés. Il se confirme donc qu'on puisse l'attribuer à une énergie chimique de liaison ion-solvant dans un site de croissance.

Remarque - Si l'on compare (VII.8) et (VIII.9) on déduit la relation

$$\frac{\tau}{t_l} = \text{Ln } K - \frac{32\sigma^3}{(kT)^3 \text{Ln}^2 \beta_0} \quad (\text{VIII.10})$$

qui donne la liaison entre temps de latence et temps de relaxation. Pour KCl et avec les valeurs de K , σ , β du chapitre VII, on trouve $\tau/t_l \simeq 15$, valeur en accord avec les colonnes t_l et τ du tableau VII.1. Ce rapport τ/t_l varie lentement avec β , en systèmes condensés ; le fait que les deux graphiques $\text{Ln } 1/t_l$, $1/\text{Ln} \beta$ (figure 17) et $\text{Ln } 1/\tau$, $1/\text{Ln} \beta$ (figure 15) donnent les mêmes résultats, se trouve éclairci.

VIII.4 - CONCLUSION DU CHAPITRE

Il ressort de cette étude que la manière d'analyser les résultats expérimentaux selon un procédé rapide dépend essentiellement du système ; en systèmes fugaces, la manière conventionnelle de Volmer conduit, à partir de β et t_l , à l'énergie de surface σ ; en systèmes condensés, l'application du procédé de Volmer nécessite une discussion préalable du temps de relaxation. Lorsque ce dernier est proche du temps de réalisation d'une expérience de germination, à plus forte raison lorsqu'il est plus grand, le procédé de Volmer n'est pas utilisable.

Cependant les auteurs [25]-[27] qui ont travaillé sur des systèmes condensés, ont dépouillé leurs résultats suivant ce procédé. Le domaine de sursaturation exploré est suffisamment étroit pour que les graphiques $1/\text{Ln } t_l$, $1/\text{Ln}^2 \beta$ soient des droites. Mais la pente de ces droites ne peut être liée à l'énergie de surface et il semble que leurs résultats n'ont pas de signification physique réelle.

RÉSUMÉ ET CONCLUSION

Le chapitre II expose les théories classiques de la germination (théorie de Volmer-Becker-Döring et théorie de Frenkel-Zeldovich) et donne les deux formules fondamentales de la fréquence de germination en régime stationnaire et en régime transitoire. La présence d'un temps de relaxation τ dans l'expression de la fréquence de germination en milieu transitoire indique que les germes critiques ne se forment pas instantanément.

Dans les travaux sur la cinétique des changements de phase, seul le régime stationnaire a été pris en considération, exception faite des études plus théoriques qu'expérimentales sur les systèmes fugaces, en particulier sur la condensation de la vapeur d'eau. Comme on peut s'attendre alors à un temps de relaxation de l'ordre de 10^{-7} seconde ; on conçoit qu'il soit difficile de le détecter expérimentalement. De même, sa variation avec le dépassement initial β_0 , quoique prévue théoriquement [15] [16] [18] est pratiquement indécélable.

Par contre les travaux sur la cristallisation à partir de solutions sursaturées font état, après la mise en sursaturation, d'une longue période durant laquelle aucun phénomène visible ne se manifeste. Il nous a paru qu'il y avait là un cas propice à la mise en évidence d'un régime transitoire ; le moyen le plus direct consiste à déterminer, en fonction du temps, la courbe de fréquence de germination $J(t)$. Dans le chapitre III nous indiquons comment d'une façon très générale, en décomposant un changement de phase en deux parties, germination et croissance d'un germe critique $m(t)$, on peut déduire $J(t)$ de courbes expérimentales $M(t)$ représentant la quantité de matière apparue, en fonction du temps ; les trois fonctions $M(t)$, $J(t)$, $m(t)$ sont liées par une relation de convolution.

Nous avons indiqué en détail aux chapitres IV et V, comment nous avons procédé pour obtenir les courbes $M(t)$ et $m(t)$. Nous avons principalement travaillé sur des solutions de chlorure de potassium, sursaturées par sous refroidissement ; les courbes $M(t)$ ont été enregistrées par conductimétrie. De leur examen il ressort qu'elles ne diffèrent que peu les unes des autres à une translation près dans le temps. La forme des courbes $J(t)$ que nous avons déduites (chapitre VI) montre avec évidence que le régime stationnaire n'est jamais atteint.

Dans le chapitre VII nous interprétons ces résultats par la théorie de la germination transitoire de Frenkel - Zeldovich adaptée aux systèmes condensés. Il apparaît que la valeur élevée du temps de relaxation est due à la présence, à côté de l'énergie d'activation de germination tridimensionnelle, d'une énergie supplémentaire d'activation ΔU^* . La grande variation de τ avec

la sursaturation est liée au phénomène de germination bidimensionnelle donc à la valeur de l'énergie de lisière ρ . L'analyse complète permet de déterminer cette énergie d'activation ΔU^* et les énergies de lisière ρ et de surface σ . Pour terminer nous généralisons notre traitement aux diverses possibilités de changements de phase et nous proposons un procédé rapide de dépouillement des résultats expérimentaux à partir du dépassement initial β_0 et du temps de latence t_l , grandeurs faciles à mesurer.

Le résultat essentiel de ce travail est la mise en évidence d'un régime transitoire dans la germination et du rôle que jouent respectivement l'énergie d'activation ΔU^* et l'énergie de lisière.

1/ La valeur élevée de ΔU^* s'explique par la difficulté que rencontrent les ions, en milieu condensé, pour entrer dans un site de croissance ; en solution cette difficulté semble due au fait que les ions doivent au préalable se désolvater au moins partiellement.

2/ Dans la croissance d'une phase cristalline de petite dimension, les kinks n'existent qu'au bord des gradins formés par les lisières des germes bidimensionnels. Il en résulte :

- d'une part qu'une énergie de lisière ρ élevée, entraînant une forte énergie d'activation de germination bidimensionnelle, contribue pour sa part à augmenter la valeur du temps de relaxation.

- d'autre part que la variation de cette énergie avec la sursaturation est la cause d'une variation spectaculaire de τ .

APPENDICE I

DIMENSION ET ÉNERGIES D'ACTIVATION DE GERMINATION BI ET TRIDIMENSIONNELLE DES GERMES CRITIQUES SPHÉRIQUES ET CUBIQUES

1 - GERME CRITIQUE TRIDIMENSIONNEL SPHERIQUE DE RAYON r^*

Il contient n^* particules

$$n^* = \left(\frac{4\pi}{3} \right) \frac{r^{*3}}{v},$$

v volume d'une particule.

Selon la définition des coefficients C_i (II.4), la surface est égale à :

$$4\pi r^{*2} = \sum s_i = n^{*2/3} \sum C_i$$

En remplaçant n^* par sa valeur ci-dessus, on obtient, avec σ' énergie spécifique de surface

$$\sum C_i \sigma_i' = (4\pi)^{1/3} (3v)^{2/3} \sigma',$$

soit selon (II.8) et (II.9)

$$n^* = \left(\frac{32\pi}{3} \right) \frac{v^2 \sigma'^3}{(kT \text{ Ln } \beta)^3} \quad (\text{II.8}')$$

$$\Delta G(n^*) = \left(\frac{16\pi}{3} \right) \frac{v^2 \sigma'^3}{(kT \text{ Ln } \beta)^2} \quad (\text{II.9}')$$

2 - GERME CRITIQUE TRIDIMENSIONNEL CUBIQUE D'ARETE a

En procédant de la même façon, on obtient successivement

$$n^* = \frac{a^3}{v} ; 6a^2 = n^{*2/3} \sum C_i ; \sum C_i \sigma_i' = 6v^{2/3} \sigma'$$

d'où

$$n^* = \frac{64v^2 \sigma'^3}{(kT \text{ Ln } \beta)^3} \quad (\text{II.8}'')$$

$$\Delta G(n^*) = \frac{32v^2\sigma^3}{(kT \text{ Ln } \beta)^2} \quad (\text{II. 9''})$$

Dans le cas d'un germe cubique $v^2 = s^3(s, \text{ surface d'une face du germe critique})$, de sorte que si l'on exprime l'énergie de surface en ergs par molécule (σ) on a les formules très simples :

$$n^* = \frac{64\sigma^3}{(kT \text{ Ln } \beta)^3} \quad (\text{II. 8''''})$$

$$\Delta G(n^*) = \frac{32\sigma^3}{(kT \text{ Ln } \beta)^2} = \frac{A\sigma^3}{\text{Ln}^2\beta} \quad (\text{II. 9''''})$$

avec

$$A = \frac{32}{(kT)^2}$$

3 - GERME BIDIMENSIONNEL DE LISIERE 1

L'enthalpie libre de formation du germe comporte comme pour le germe tridimensionnel deux termes se rapportant à l'énergie de lisière et à l'énergie volumique. ρ' étant l'énergie spécifique de lisière, par analogie avec (II.7) nous écrivons :

$$\Delta G_{II}(n) = n^{1/2} \sum \rho'_i C_i - nkT \text{ Ln } \beta$$

en annulant $\frac{\partial}{\partial n} [\Delta G_{II}(n)]_{n=n^*}$, on obtient pour le germe bidimensionnel critique :

$$n^* = \left[\frac{\sum \rho'_i C_i}{2kT \text{ Ln } \beta} \right]^2$$

$$\Delta G_{II}(n^*) = \frac{(\sum \rho'_i C_i)^2}{4kT \text{ Ln } \beta}$$

Si le germe est carré, on évalue $\sum C_i$ à partir de :

$$n^* = \frac{l^2}{v} \quad \text{et} \quad 4l = n^{1/2} \sum C_i$$

d'où

$$\sum C_i = 4v^{1/2}$$

et en exprimant l'énergie de lisière en ergs molécule⁻¹ on a finalement

$$n^* = \left(\frac{2\rho}{kT \text{ Ln } \beta} \right)^2$$

$$\Delta G_{II}(n^*) = \frac{4\rho^2}{kT \text{ Ln } \beta} = \frac{B\rho^2}{\text{Ln } \beta}$$

avec

$$B = \frac{4}{kT}$$

4 - CALCUL DE $\lambda = - [\partial^2 \Delta G(n) / \partial n^2]_{n=n^*}$

D'après (II.7)

$$\Delta G(n) = n^{2/3} \sum C_i \sigma_i - nkT \ln \beta$$

d'où

$$\lambda = \frac{\partial^2 \Delta G(n)}{\partial n^2} = + \left(\frac{2}{9} \right) n^{-4/3} \sum C_i \sigma_i$$

en prenant les valeurs $\sum C_i$ des paragraphes 1 et 2, on trouve
- pour un germe sphérique

$$\lambda = + \left(\frac{2}{9} \right) b n^{*-4/3} \sigma$$

avec

$$b = (4\pi)^{1/3} 3^{2/3}$$

- pour un germe cubique

$$\lambda = + \left(\frac{4}{3} \right) n^{*-4/3} \sigma$$

dans ces deux dernières relations σ est exprimée en ergs molécule⁻¹.

APPENDICE II

CALCUL DU FACTEUR DE FRENCKEL F^n

Frenkel [13] a montré que la loi générale de distribution stationnaire des complexes contenant n molécules est donnée par (II.10)

avec

$$F^n = N \left(\frac{N_1}{N} \right)^n \quad (\text{II.11})$$

et

$$N = \sum_{n_0}^n N(n) \quad (\text{II.12})$$

où n_0 est la plus petite valeur de n pour laquelle la notion de germe garde un sens physique. Pour KCl, n doit être pris égal à 4. Pour un germe cubique on a :

$$\Delta G(n) = 6\sigma n^{2/3} - nkT \text{Ln} \beta$$

Par substitution dans (II.10) et en faisant passer le terme en β dans le facteur préexponentiel, on obtient :

$$\frac{N(n)}{N} = \left(\frac{N_1}{N} \right)^n \beta^n \exp - \left(\frac{6\sigma}{kT} \right) n^{2/3} \quad (\text{II.10}')$$

Posons $N_1/N = x$ et $\beta^n \exp - (6\sigma/kT) n^{2/3} = A(n)$. Nous pouvons développer (II.10') en fonction des puissances croissantes de x et d'après (II.12) nous aurons :

$$\sum_n^* \frac{N(n)}{N} = A_4 x^4 + A_5 x^5 + \dots A_n^* x^n = 1 \quad (\text{II.10}''')$$

Comme $N_1/N < 1$, le polynome converge rapidement. Le calcul numérique pour des valeurs données de σ et β_0 introduites dans $A(n)$ donne $x = N_1/N$. La détermination de N se fait à partir de la condition

$$\sum_1^{n^*} n N(n) = \text{Cte} = N_A \quad (\text{II.10}''')$$

qui exprime la conservation de masse. (II.10''') se développe de la même façon suivant un polynome :

$$x + 2A_2 (x)^2 + \dots + n^* A_{n^*} (x)^{n^*} = \frac{N_A}{N}$$

dont le calcul donne la valeur de N en fonction de N_A .

APPENDICE III

Pour établir la relation donnant la fréquence de germination transitoire (II.23) nous suivrons la méthode donnée par H. Wakeshima [17]. Intégrons (II.19) pour un état quasi-stationnaire où $\partial f / \partial t = 0$:

$$\frac{f(n,t)}{N(n)} = \int_1^{n^*} \frac{J(n,t)}{D(n)N(n)} dn \quad (1)$$

$N(n)$ est donné par (II.10) et (II.11).

Pour transformer (1) remarquons que $D(n)$ varie beaucoup plus lentement que $N(n)$; nous le supposons constant égal à D^* , sa valeur dans le domaine critique.

D'autre part pour $n = n^*$

$$N(n^*) = F^{n^*} \exp - \frac{\Delta G(n^*)}{kT} ,$$

d'où en admettant que pour n^* suffisamment grand $F^n \simeq F^{n^*}$

$$N(n) = N(n^*) \exp \frac{[\Delta G(n^*) - \Delta G(n)]}{kT} \quad (2)$$

Développons $J(n,t)$ et $\Delta G(n^*) - \Delta G(n)$ en fonction de leurs valeurs pour $n = n^*$

$$J(n,t) = J(n^*,t) + (n - n^*) \left(\frac{\partial J}{\partial n} \right)^* + \left(\frac{1}{2} \right) (n - n^*)^2 \left(\frac{\partial^2 J}{\partial n^2} \right)^* + \dots \quad (3)$$

$$\Delta G(n^*) - \Delta G(n) = (n - n^*)^2 \frac{\lambda}{2} \quad (4)$$

avec

$$\lambda = - \left[\frac{\partial^2 \Delta G(n)}{\partial n^2} \right]_{n=n^*}$$

Portons (2) (3) (4) dans (1) ; il vient :

$$\frac{f(n,t)}{N(n)} = \frac{J(n^*,t)}{D^* N(n^*)} \int_1^{n^*} \left[1 + \frac{(\partial J / \partial n)^*}{J(n^*,t)} (n - n^*) + \frac{(\partial^2 J / \partial n^2)^*}{J(n^*,t)} \frac{(n - n^*)^2}{2} \right] \exp - \frac{\lambda}{2kT} (n - n^*)^2 dn \quad (5)$$

Pour intégrer (5) nous remarquons que :

1/ les termes marqués * sont indépendants de n

2/ pour des valeurs 1 et n_1 suffisamment éloignées de n^* les limites de l'intégration peuvent être étendues à $\pm \infty$. D'après la figure 1 $\Delta G(n)$ a en effet un maximum pour $n = n^*$.

L'intégration peut alors s'effectuer à l'aide des formules [47]

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp - ax^2 dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (6)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x \exp - ax^2 dx = 0 \quad (7)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^{2n} \exp - ax^2 dx = \frac{(1.3.5. \dots (2n - 1))}{2^{n+1} a^n} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (8)$$

Lorsque le régime stationnaire est établi on a :

$$J_{\beta_0} = \text{Cte} ; \frac{\partial J_{\beta_0}}{\partial n} = \frac{\partial^2 J_{\beta_0}}{\partial n^2} = 0 ; \frac{f(n^*, t)}{N(n^*)} = 1$$

(5) se réduit à

$$1 = \left[\frac{J_{\beta_0}}{D^* N(n^*)} \right] \int_{-\infty}^{+\infty} \exp - \frac{\lambda}{2kT} (n - n^*)^2 dn$$

d'où d'après (6)

$$J_{\beta_0} = D^* N(n^*) \left(\frac{\lambda}{2\pi kT} \right)^{1/2} \quad (9)$$

Tous calculs faits, compte tenu de (9) l'intégration de (5) donne :

$$\frac{f(n, t)}{N(n)} = \frac{J(n^*, t)}{J_{\beta_0}} + \frac{(\partial^2 J / \partial n^2)^*}{J_{\beta_0}} \cdot \frac{kT}{4\lambda} \quad (10)$$

Le deuxième membre de (10) ne dépend pas de n. Nous admettrons avec Frenkel que pour $n \ll n^*$ la fonction de distribution $f(n, t)$ est identique à celle de $N(n)^*$, d'où $f(n, t)/N(n) \simeq 1$ et,

$$J(n^*, t) - J_{\beta_0} \simeq - \left(\frac{\partial^2 J(n^*, t)}{\partial n^2} \right) \frac{kT}{4\lambda} \quad (11)$$

Evaluons

$$\frac{\partial^2 J(n, t)}{\partial n^2}$$

Compte tenu de (II.16) qui donne par différentiation :

$$\frac{\partial^2 J(n^*, t)}{\partial n^2} \simeq - \frac{d}{dt} \frac{\partial f(n^*, t)}{\partial n} \quad (12)$$

(II, 21) devient après intégration :

$$\left(\frac{1}{D^*} \right) J(n, t) = \frac{\partial f(n, t)}{\partial n} - \left(\text{Ln} \frac{N_1}{N} \right) f(n, t) \quad (13)$$

En combinant (11) (12) (13) on obtient finalement :

$$\frac{J(n, t)}{D^*} - \left[\frac{J_{\beta_0}}{D^*} + \frac{\text{Ln} N_1/N}{D^*} f(n, t) \right] = - \frac{d}{dt} \frac{J(n, t)}{D^*} + \frac{kT}{4D^*\lambda} \quad (14)$$

Comme $N_1/N \simeq 1$ et $f(n, t)$ est très faible au début de la germination, nous pouvons négliger le second terme du crochet devant le premier et écrire (14) sous la forme :

$$\left(\frac{dF}{dt} \right) + \Phi F = \Phi F_0 \quad (14')$$

avec

$$F = \frac{J(n, t)}{D^*} ; F_0 = \frac{J_{\beta_0}}{D^*} ; \Phi = \frac{4D^*\lambda}{kT} \quad (15)$$

(14') est une équation différentielle linéaire du premier ordre à coefficients constants dont la solution est :

$$F = F_0 (1 - \exp - \Phi t)$$

qui d'après (15) s'écrit :

$$J(t) = J_{\beta_0} (1 - \exp - \Phi t)$$

Si $\Phi t \ll 1$ on a finalement

$$J(t) = J_{\beta_0} \exp - \frac{\tau}{t}$$

avec

$$\tau = \frac{kT}{4D^*\lambda}$$

APPENDICE IV

PROPRIÉTÉS DU PRODUIT DE COMPOSITION

Le produit de composition possède des propriétés importantes que l'on trouvera en détails dans les ouvrages spécialisés [48] [49].

1/ Dans le second membre de (III.3) les fonctions $J(t)$ et $m(t)$ jouent un rôle entièrement symétrique ; on peut écrire

$$\int J(\theta) m(t - \theta) d\theta = \int J(t - \theta) m(\theta) d\theta \quad (1)$$

soit

$$J(t) * m(t) = m(t) * J(t)$$

2/

a) Le produit de composition de $m(t)$ par une fonction de Dirac $\delta(t - a)$ translate $m(t)$ au point a

$$\delta(t - a) * m(t) = m(t - a) \quad (2)$$

b) Le produit de composition de $m(t)$ par une masse $+ 1$, située au point a , restitue la valeur de $m(t)$ au point a

$$m(a) = \delta(a) * m(t) \quad (2')$$

3/ La transformée de Fourier (T.F.) d'un produit de composition est égale au produit simple des T.F. des deux fonctions. Soit :

$$M(t) = J(t) * m(t)$$

$$\text{T.F. } [M(t)] = \text{T.F. } [J(t)] \cdot \text{T.F. } [m(t)] \quad (3)$$

4/ La dérivée d'un produit de composition est égale au produit de composition d'une des fonctions par la dérivée de l'autre.

$$M(t) = J'(t) * m(t) \equiv J(t) * m'(t) \quad (4)$$

APPENDICE V

INTÉGRATION* DES RELATIONS (V. 13) et (V. 13')

$$1/ \quad I_1 = \int_0^m \frac{dm}{(1-m)m^{1/3}}$$

Posons $u^3 = m$, $3u^2 du = dm$. Il vient :

$$\int_0^{u^3} \frac{3udu}{(1-u^3)} = \int_0^{u^3} \frac{du}{(1-u)} - \int_0^{u^3} \frac{du}{(1+u+u^2)} + \int_0^{u^3} \frac{udu}{(1+u+u^2)}$$

Ces trois dernières intégrales sont calculables [50]. En revenant à la variable m , on trouve finalement

$$I_1 = \text{Ln} \frac{(1+m^{1/3}+m^{2/3})^{1/2}}{1-m^{1/3}} + \sqrt{3} \left[\text{Arctg} \frac{1}{\sqrt{3}} - \text{Arctg} \frac{2m^{1/3}+1}{\sqrt{3}} \right]$$

$$2/ \quad I_2 = \int_0^m \frac{dm}{(1-m)m^{2/3}}$$

On pose cette fois encore $u^3 = m$, $3u^2 du = dm$ d'où :

$$I_2 = \int_0^{u^3} \frac{3du}{(1-u^3)} = \int_0^{u^3} \frac{du}{(1-u)} + \int_0^{u^3} \frac{2du}{(1+u+u^2)} + \int_0^{u^3} \frac{udu}{(1+u+u^2)}$$

Le calcul se conduit de la même façon. On trouve finalement

$$I_2 = \text{Ln} \frac{(1+m^{1/3}+m^{2/3})^{1/2}}{1-m^{1/3}} + \sqrt{3} \left[\text{Arctg} \frac{2m^{1/3}+1}{\sqrt{3}} - \text{Arctg} \frac{1}{\sqrt{3}} \right]$$

(*) Le processus de cette intégration nous a été indiqué par M. Sommelet, ancien élève du C.E.S. de Cristallogénèse de la Faculté des Sciences de Nancy. Nous l'en remercions.

APPENDICE VI

Par définition l'énergie spécifique de surface est :

$$\sigma = \frac{E}{2s}$$

E étant le travail dépensé pour partager un cristal en deux surfaces s. Dans le cas de l'équilibre cristal-vapeur, ce travail est une fraction 1/k de l'enthalpie de vaporisation ΔH_v soit :

$$\sigma = \left(\frac{1}{k} \right) \frac{\Delta H_v}{2N}$$

N nombre d'Avogadre, σ en ergs par molécule.

On en déduit k. Pour KCl [51], $\Delta H_v = 105.8,31.10^7$ ergs mole⁻¹

Par ailleurs le calcul de σ à partir des lois d'interaction [52] donne

$$\sigma_{(100)} \simeq 21.10^{-14} \text{ ergs molécule}^{-1}$$

d'où

$$k = 35$$

Le même calcul effectué avec $k = 35$ à partir de l'enthalpie de dissolution ΔH_d dans une solution saturée, égale pour KCl à 3,7 Kcal mole⁻¹ [53] donne un ordre de grandeur de l'énergie de surface du cristal par rapport à sa solution saturée, $\sigma_{(100)} = 0,70$ ergs par molécule.

Cette valeur est une bonne approximation si l'on fait l'hypothèse que le mouillage sur une face (100) est parfait^(*). Les expériences de mouillage montrent que la face (100) de KCl est mouillée plus que parfaitement par une solution aqueuse saturée en KCl. Il en résulte que σ calculée ci-dessus est une approximation par excès.

 (*) B. Mutaftschiev, communication personnelle, publication en préparation.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. VOLMER - Kinetik der Phasenbildung. Dresden (1939) p. 1-21
- [2] J.W. GIBBS - Scientific Papers. New-York (1961) p. 354-71
- [3] M. VOLMER - Loc. cit. p. 121-29
- [4] R. BECKER, W. DORING - Ann. Phys. 24, (1935) p. 719
- [5] M. VOLMER, H. FLOOD - Z. Phys. Chem. A 170, (1934) p. 273
- [6] J.C. FISHER, J.H. HOLLOMON, D. TURNBULL - Science 109, (1949) p. 168
- [7] D. TURNBULL, R.E. CECH - J. Appl. Phys. 21, (1950) p. 804
- [8] D. TURNBULL - J. Appl. Phys. 21, (1950) p. 1022
- [9] A.V. HOOK - "Crystallisation-Theory and Practice" London (1961)
- [10] M. KAHLWEIT - Z. Phys. Chem. 25, (1960) p. 1
- [11] G. TAPPE, M. KAHLWEIT - Z. Phys. Chem. 30, (1961) p. 90
- [12] B. MUTAFTSCHIEV, M. PLATIKANOVA - C.R. Acad. Sci. Bulg. 14, (1961) p. 695
- [13] J. FRENKEL - Kinetic Theory of Liquids - Oxford (1946) p. 390
- [14] J.B. ZELDOVICH - Acta Physicochem, U.R.S.S. XXIII-1 (1943) p. 1
- [15] A. KANTROWITZ - J. Chem. Phys. 19, (1951) p. 1097
- [16] R.F. PROBSTEIN - J. Chem. Phys. 19, (1951) p. 619
- [17] H. WAKESHIMA - J. Chem. Phys. 22, (1954) p. 1614
- [18] F.C. COLLINS - Z. f. Elektrochem. 59, (1955) p. 404
- [19] H.L. FRISCH - J. Chem. Phys. 27, (1957) p. 90
- [20] D. TURNBULL - Am. Inst. Min. Metal. Engin. 15, (1948) p. 1
- [21] B.E. SUNDQUIST, R.A. ORIANI - J. Chem. Phys. 36, (1962) p. 2604
- [22] J. CRANK - "Mathematics of Diffusion". Oxford (1956) p. 47
- [23] H.S. CARSLAW, J.C. JAEGER - "Conduction of Heat in Solids". Oxford (1959) p. 275
- [24] M. VOLMER - Loc. cit. p. 129-145
- [25] K. NEUMANN, A. MIESS - Ann. Phys. 41, (1942) p. 319.

- [26] G.W. PRECKSHOT, G.B. BROWN - Ind and Engin. Chem. 44 , (1942) p. 1314
- [27] A.C. CHATTERJI, R.N. SINGH - J. Phys. Chem. 62, (1958) p. 1408
- [28] R. GINDT, R. KERN - C.R. Acad. Sc. 256, (1963) p. 4186
- [29] S.H. BRANSOM, W.J. DUNNING, B. MILLARD - Dis. Farad. Soc. 5, (1949) p. 83
- [30] A.V. HOOK, F. FRULLA - Ind. Eng. Chem. 44, (1952) p. 1304
- [31] R. GINDT, R. KERN - C.R. Acad. Sc. 256, (1963) p. 4400
- [32] W.F. BERG - Proc. Roy. Soc. A 164, (1933) p. 79
- [33] C.W. BUNN - Dis. Farad. Soc. 5, (1949) p. 132
- [34] S. GOLDSZTAUB, R. KERN - Acta Crystal. 6, (1953) p. 842
- [35] J.W. MULLIN, K.D. RAVEN - Nature 190, (1961) p. 251 ; 195, (1962) p. 35
- [36] J. AMSLER - Helv. Phys. Acta 15, (1942) p. 699
- [37] P. PASCAL - "Traité de Chimie Minérale" Tome VI p. 124 Paris (1934)
- [38] R. GINDT, R. KERN - C.R. Acad. Sci. 258, (1964) p. 5011
- [39] J. CRANK - "The Mathematics of Diffusion". Oxford (1956) p. 84
- [40] D. TURNBULL - "Solid State Physics" Vol. 3, New-York (1956) p. 252-56
- [41] S. GLASSTONE, K.J. LAIDLER, H. EYRING - "Theory of the Rate Processes" New-York (1941) p. 477
- [42] F.C. FRANK - Disc. Farad. Soc. 5, (1949) p. 48
- [43] D. TURNBULL, J.C. FISHER - J. Chem. Phys. 17, (1949) p. 71
- [44] J.P. HIRTH, G.M. POUND - "Progress in Materials Science" Vol. 11, p. 21, Oxford (1963)
- [45] M. VOLMER - Loc. cit. p. 35
- [46] V.K. LA MER et ses collaborateurs - J. Am. Chem. Soc. 72, (1950) p. 4847 ; 73, (1951) p. 380.
- [47] Handbook of Chemistry and Physics 42ème édition, p. 282
- [48] I.N. SNEDDON - "Fourier Transforms" London (1951)
- [49] L. SCHWARTZ - "Théorie des Distributions" Vol. II, Paris (1959)
- [50] Handbook of Chemistry and Physics 42ème édition p. 260-61
- [51] Handbook of Chemistry and Physics 42ème édition p. 1822
- [52] E. MADELUNG - Phys. Z. 19, (1918) p. 524
- [53] J. WUST, E. LANGE - Z. Phys. Chem. 116, (1925) p. 202

A.E. Nielsen vient de publier un livre "Kinetics of Precipitation" (Pergamon Press 1964). Cet ouvrage est une synthèse de la théorie de la germination et de la croissance par diffusion des sels ioniques très peu solubles. Aucune mention n'y est faite de la germination en régime transitoire.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
Liste des symboles utilisés dans l'ouvrage	8
CHAPITRE I - Historique de la germination	10
CHAPITRE II - Théorie de la germination tridimensionnelle ...	13
CHAPITRE III - Formulation de la fréquence de germination $J(t)$ à partir des fonctions de croissance $M(t)$ et $m(t)$	21
CHAPITRE IV - Détermination expérimentale de $M(t)$ Technique expérimentale	24
CHAPITRE V - Détermination théorique et expérimentale de $m(t)$	30
CHAPITRE VI - Dérivation des fréquences de germination $J(t)$..	35
CHAPITRE VII - Résultats et interprétation	39
CHAPITRE VIII - Régime transitoire et régime stationnaire Application	45
RESUME ET CONCLUSION	51
APPENDICES	53
BIBLIOGRAPHIE	63
TABLE DES MATIERES	65

DEUXIEME THESE

Proposition donnée par la Faculté

TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE LA DIFFRACTION
DES ELECTRONS LENTS

Vu et approuvé
Nancy, le 5 Décembre 1964
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
J. AUBRY

Vu
et Permis d'imprimer :
Nancy, le 8 Décembre 1964
Le Recteur de l'Académie
de Nancy,
Président du Conseil de l'Université
P. IMBS

IMPRIMERIE LOUIS-JEAN

Ouvrages scientifiques

TYPO - OFFSET

GAP (Hautes-Alpes)

Dépôt légal n° 46
1965

